# Die Chemie der Kampfstoffe

von

**Dr. Mario Sartori**

**Chemiker des Centro Chimico Militare, Rom**



**Aus dem Italienischen übersetzt von**

**Dr. Hans Klumb, Freiburg i. Br.**

Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1935

Mit 19 Abbildungen



Printed in Germany

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn A. G., Braunschweig

# Vorwort

Der Weltkrieg 1914 bis 1918 hat der Kriegschemie ein neues Betätigungsfeld geöffnet, das Gebiet der Kampfstoffe.

Damit begann für die Kriegschemie, welche seit ihrem Beginn mit der Entdeckung des Nitroglycerins durch Ascanio Sobrero im Chemischen Institut in Turin sich ausschließlich mit der Untersuchung von Explosivstoffen beschäftigte, eine neue Entwicklungsrichtung, und zwar von dem Augenblick an, als man begann, Substanzen, welche auf den menschlichen Organismus vergiftend wirken, auf dem Schlachtfeld einzusetzen. Seitdem ist die Untersuchung der chemischen Kampfstoffe ein wesentliches und zugleich kompliziertes Arbeitsgebiet der Chemie geworden. Die Kenntnisse, welche die Allgemeinheit heute über die sogenannten giftigen Gase besitzt, sind sehr ungenau und oberflächlich. Das hat zur Folge, daß ihre Bedeutung bald überschätzt, bald unterschätzt wird; es besteht deshalb ein Bedürfnis nach Schriften, die das bisher über Konstitution, Herstellung und Eigenschaften dieser Stoffe Bekannte dem Verständnis weiterer Kreise näherbringt. Während zwar zahlreiche deutsche, amerikanische und russische Veröffentlichungen den interessanten Gegenstand erschöpfend behandeln, ist in italienischer Sprache nur weniges erschienen; daher füllt das Buch von Dr. Sartori eine fühlbare Lücke unserer wissenschaftlichen Literatur aus.

Die vorliegende Schrift meines Schülers, die ich hiermit der italienischen Öffentlichkeit übergebe, ist eine vollständige Zusammenstellung von Notizen und Daten, die sorgfältig den verschiedensten Quellen entnommen, verständlich und mit wissenschaftlicher Gründlichkeit wiedergegeben sind, so daß sie ein zuverlässiges und brauchbares Nachschlagewerk für den Chemiker und ein wertvolles Lehrbuch für den Studierenden sein kann.

Rom, April 1933

Prof. **Guido Bargellini**

# Vorwort des Übersetzers

So reich die deutsche Literatur an vorzüglichen und grundlegenden Werken über den chemischen Krieg ist, seien es in biologischer Richtung die Werke und Arbeiten von Flury und seinen Mitarbeitern, in medizinischer Richtung die Bücher von Büscher und Muntsch, in militärisch-technischer Richtung die Werke von Hanslian, Meyer und U. Müller, so fehlte es doch, abgesehen von den Arbeiten H. Stolzenbergs, an einem Werk, das speziell die chemischen Probleme bearbeitet.

Nach den Bestimmungen des Versailler Vertrags mußten ferner in der Nachkriegszeit weitere Arbeiten deutscher Chemiker auf diesem Gebiet unterbleiben, wodurch naturgemäß Wissen und Interesse an diesen Fragen nachließen. Daher sind Einzelheiten und Ergebnisse der Nachkriegsforschung, die im Ausland mit besonderem Eifer betrieben wurde, gerade in Deutschland wenig bekanntgeworden. Im Hinblick auf die Bedeutung, die in außerdeutschen Ländern diesen Problemen und ihrer Erforschung beigemessen wird, glaubte ich durch Übersetzung des Werkes von Dr. Sartori meinen deutschen Fachkollegen einen nützlichen Überblick über die draußen geleistete Arbeit (soweit sie veröffentlicht wurde) verschaffen zu können und dem deutschen Leser, der sich über diese Probleme zu unterrichten wünscht, eine wertvolle Einführung zur Verfügung zu stellen.

Ich nehme die Gelegenheit wahr, an dieser Stelle meinen Mitarbeitern, Herrn W. Flaig, Th. Haase und R. Odenwald für ihre bei der Fertigstellung des Werkes geleistete Hilfe bestens zu danken. Herr Sartori hat liebenswürdigerweise die Korrekturen mit gelesen und einige in der Zwischenzeit notwendig gewordene Änderungen und Verbesserungen vorgenommen.

**Hans Klumb**

# Inhaltsverzeichnis

# Einführung

Als Zeitpunkt für den Beginn des wissenschaftlich organisierten chemischen Krieges gilt allgemein der 22. April 1915, der Tag, an dem die Deutschen bei Ypern die erste Chlorwolke abbliesen.

Mit diesem Tag erst kann man sagen, begann auch die Untersuchung der Substanzen, die sinngemäß als Kampfstoffe bezeichnet werden. Es finden sich daher auch in der Literatur der Vorkriegszeit nur spärliche und unvollständige Angaben über die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften fast aller der Substanzen, die im europäischen Krieg als Kampfstoffe eingesetzt wurden, Angaben, die, besonders was die biologische Seite angeht, nicht aus systematischen experimentellen Untersuchungen stammen, sondern aus mehr gelegentlich ausgeführten Arbeiten.

Vollständige Untersuchungen lagen nur über die eigentlichen Gifte vor, welche nicht unter die Kampfstoffe gezählt werden dürfen, wie die Alkaloide und die pharmazeutisch verwendeten Arsenverbindungen.

Die Verwendung schädlicher Substanzen als Waffe im Kriege 1914 bis 1918 zwang die Chemiker aller Länder, Tatsachenmaterial zu sammeln und neu zu beschaffen über alle die Stoffe, welche außer ihrer Giftigkeit derartige chemische, physikalische und technische Eigenschaften besaßen, daß sie zur Verwendung als Kampfstoffe geeignet waren.

Man begann damit, die Herstellungsprozesse auf ihre Eignung in volkswirtschaftlicher Hinsicht zu überprüfen, wirkungsvolle Einsatzverfahren für bisher bekannte giftige Substanzen zu suchen und die biologischen Eigenschaften der Stoffe zu untersuchen, welche auf Grund ihrer chemischen Struktur eine Eignung zum Kampfstoff vermuten ließen. Vor Kriegsende und in der Nachkriegszeit schließlich begann man mit der Synthese neuer Stoffe, welche vom militärischen Gesichtspunkt aus für den Gegner eine Überraschung bedeuten und gleichzeitig einen überlegenen Ersatz für bisher benutzte Substanzen bilden sollten.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sind nach amerikanischer Angabe in Edgewood Arsenal etwa 4000 Substanzen untersucht worden, von diesen wurden 54 im Felde erprobt und nur 12 waren gegen Ende des Krieges noch im Gebrauch.

Dieses Ergebnis einer Auswahl, die unter den Bedingungen der Praxis durchgeführt wurde, läßt erkennen, welch rigorosen Forderungen chemischer, physikalischer und technischer Art eine Substanz genügen muß, ehe ihr Einsatz erfolgversprechend wird. In der Tat muß eine Ver-

bindung, die an sich brauchbare Eigenschaften besitzt und hinsichtlich ihrer biologischen Wirkungen befriedigt, noch:

1. unter Berücksichtigung der Rohstoffbasis des jeweiligen Landes mit billigen und einfachen Methoden herstellbar sein;

2. bestimmte physikalische Eigenschaften besitzen, wie höhere Dampfdichte als Luft, Schmelzpunkt in der Nähe der mittleren Tagestemperatur, geeigneten Dampfdruck, damit beim Verdampfen in Luft die tödliche Konzentration erreicht und nicht zu stark überschritten wird, chemische Stabilität, welche wiederum eine allmähliche Umwandlung im Laufe der Zeit nicht ausschließen darf, ferner Eigenschaften, die komplizierte und schwer zu beschaffende Abwehrhilfsmittel notwendig machen.

Die in diesem Sinn in der Kriegs- und Nachkriegszeit durchgeführten Untersuchungen haben ergeben:

1. daß nicht alle für den menschlichen Organismus schädlichen Substanzen unter die Kampfstoffe gezählt werden dürfen;

2. daß die wirksamsten Stoffe organische Verbindungen sind, während die anorganischen, auch wenn sie stark giftig sind, sich infolge ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht zum Einsatz als Kampfstoffe eignen.

So war der Krieg 1914 bis 1918 Ursache für die Entfaltung eines neuen Zweiges der Chemie, insbesondere der organischen Chemie, der nur zum Teil mit der chemischen Toxikologie zusammenfällt.

Die Untersuchungen auf diesem neuen Gebiet sind charakterisiert durch ihre experimentellen Schwierigkeiten und durch die hohen Anforderungen, welche sie gleichzeitig an die Eignung als Chemiker, Biologe und die militärisch-technischen Fähigkeiten der Bearbeiter stellen.

Im Vertrauen darauf, einen bescheidenen Beitrag zur weiteren Verbreitung des Studiums der Kampstoffe liefern zu können, in der Absicht ferner, dem von verschiedenen Seiten ausgesprochenen Wunsch entgegenzukommen, alle chemischen Fragen, die in den Handbüchern des chemischen Krieges häufig weggelassen oder nur oberflächlich behandelt werden, in einem speziellen Werk zusammengestellt zu sehen — in dieser Absicht habe ich mich bemüht, in der vorliegenden Schrift alles zusammenzustellen, was bis heute über die Chemie der Kampfstoffe an Brauchbarem veröffentlicht worden ist.

Bei der Drucklegung dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, S. Exz. Herrn Professor N. Parravano und Herrn Professor G. Bargellini für Ratschläge und die Unterstützung zu danken, die sie mir haben angedeihen lassen.

**M. Sartori**

# Allgemeiner Teil

Erstes Kapitel

# Die wichtigsten Eigenschaften der Kampfstoffe

## Der Begriff „Kampfstoffe“

Während des Krieges 1914 bis 1918 wurde es üblich, unter der allgemeinen Bezeichnung „Gas“ alle chemischen Substanzen zu verstehen, die zu Angriffszwecken verwandt wurden. Außer den Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck sich in gasförmigem Zustande befinden, fallen viele flüssige und auch manche festen Substanzen mit unter diesen Begriff. Die Benennung rührt her von dem physikalischen Zustande, in dem die Substanzen im Kampfe auftraten und ihre schädliche Wirkung entfalteten.

Heute zieht man es vor, diese Bezeichnung durch „Kampfstoffe“ zu ersetzen. Man versteht hierunter alle die chemischen Verbindungen, die sich nicht nur in gasförmigem, sondern auch in flüssigem oder festem Zustande befinden, die leicht verdampfen oder sich in Nebel oder Rauch verwandeln lassen, welche die Eigenschaften haben, gasähnliche Wolken zu bilden, und außerdem fähig sind, schon in kleinen Mengen die kämpfende Truppe, gegen die sie eingesetzt werden, außer Gefecht zu setzen, indem sie auf Grund ihrer biologischen Wirksamkeit Schädigungen hervorrufen (Ersticken, Tränenreiz, Husten, Niesen), die schließlich zum Tode führen können.

## Eigenschaften der Kampfstoffe

Die wichtigsten Eigenschaften schädlicher Substanzen, die bei deren Verwendung im Kriege in Betracht zu ziehen sind, sind: die Dichte, der Dampfdruck, die Flüchtigkeit, der Siedepunkt, der Schmelzpunkt, die Seßhaftigkeit, die Widerstandfähigkeit gegen chemische Einflüsse (Stabilität).

### 1. Dichte

Unter den Bedingungen, denen die Substanzen genügen müssen, um als Kampfstoffe angewandt werden zu können, ist die von besonderer Bedeutung, daß die Dichte der Substanz in gas- oder dampfförmigem Zustand größer ist als die Dichte der Luft.

In der Tat können die Kampfstoffe, deren Dichte größer als Luft ist, wenigstens in bestimmten Konzentrationen Schwaden bilden, die das Bestreben haben, am Erdboden zu bleiben und in Vertiefungen zu sinken. Außerdem haben auf Grund der größeren Dichte diese Wolken die günstige Eigenschaft, daß sie, anstatt sich in der Luft zu verteilen, längere Zeit am

Boden haften bleiben. Im Gegensatz hierzu haben die Substanzen mit geringerer Dichte als Luft das Bestreben, in die Höhe zu steigen und Wolken zu bilden, die sich rasch verdünnen und jede Wirksamkeit verlieren.

Die Dichte einer Substanz im Gas- oder Dampfzustand kann wie bekannt — nicht sehr exakt, aber doch für die Praxis genügend genau — bestimmt werden, indem man die Substanz als ideales Gas betrachtet, das Molekulargewicht durch das Molekularvolumen teilt und dann diesen Wert, der das Gewicht eines Liters der Substanz in gasförmigem Zustand (bei 0° und 760 mm) darstellt, durch das Gewicht eines Liters Luft teilt.

$$D = \frac{M}{22{,}41 \cdot 1{,}293};$$

hierin bedeuten:

$D$ = Dichte des Gases oder Dampfes bei 0° C und 760 mm,
$M$ = Molekulargewicht der Substanz.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Gas- oder Dampfdichten verschiedener Kampfstoffe, bezogen auf Luft, zusammengestellt:

**Tabelle 1. Dichte von Kampfstoffen (Luft = 1)**

| Kampfstoff | Dichte |
|---|---|
| Blausäure | 0,94 |
| Chlor | 2,49 |
| Phosgen | 3,50 |
| Dichlordiäthylsulfid | 5,40 |
| Chlorpikrin | 5,68 |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | 6,90 |

Die Werte zeigen, daß die Dichte fast aller Substanzen, die Verwendung als Kampfstoffe gefunden haben, größer ist als die der Luft. Eine Ausnahme macht nur die Blausäure (Dichte 0,94). Für sie sind verschiedene Mittel erprobt worden mit dem Ziel, ihre Dampfschwaden nach Möglichkeit in Bodennähe zu halten (s. S. 126).

## 2. Dampfdruck

Jede flüssige oder feste Substanz besitzt das Bestreben, aus dem Zustand, in dem sie sich befindet, in den gasförmigen überzugehen. Infolgedessen bildet sich über jedem Körper, je nach der Temperatur, eine Dampfschicht aus, die einen gewissen Druck ausübt, der als Dampfdruck bezeichnet und in mm Quecksilbersäule angegeben wird.

Diese physikalische Konstante ist für die Kampfstoffe sehr wichtig, denn bekanntlich sind im Gaskampf diejenigen Substanzen — vor allem, wenn es sich um den Angriff giftiger Substanzen auf die Atemorgane handelt — besonders wirkungsvoll, deren Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur so groß ist, daß in kurzer Zeit eine zur Erzielung kräftiger biologischer Effekte genügende Menge Substanz in die Luft gelangt. Zur Bestimmung

des Dampfdruckes einer Substanz gibt es zahlreiche Methoden (statische, dynamische), die zu beschreiben jedoch über den Rahmen dieser Schrift hinausgehen dürfte. Ihretwegen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen[1]).

Es bestehen ferner verschiedene Formeln, die den Dampfdruck einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen gestatten. Häufig verwendet ist die empirische Formel von Régnault[2]):

$$\log p = a + b \cdot \beta^t + c \cdot \gamma^t,$$

die auch in abgekürzter Form angewendet werden kann[3]):

$$\log p = A - \frac{B}{273 + t}.$$

In dieser Formel sind $A$ und $B$ zwei für jede Substanz charakteristische Konstanten, deren Werte berechnet werden können, sobald zwei Siedepunkte $t_1$ und $t_2$ der Substanz bei zwei verschiedenen Drucken $p_1$ und $p_2$ bekannt sind. Sie bilden ein System von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\log p_1 = A - \frac{B}{273 + t_1}, \qquad \log p_1 = A - \frac{B}{273 + t_2},$$

aus denen sich die Werte $A$ und $B$ gewinnen lassen.

Verschiedene Untersuchungen zeigen, daß diese Formel Werte liefert, die mit den experimentellen hinreichend genau übereinstimmen (dynamische Methode). Bei der Berechnung der Werte der beiden Konstanten ist es erforderlich, zwei Siedepunkte zu verwenden, die wenigstens 70° C auseinander liegen.

Baxter, Mumford und andere[3]) verwendeten die Formel bei der Bestimmung des Dampfdrucks von Kampfstoffen und haben die Werte von $A$ und $B$ für verschiedene Substanzen angegeben:

Tabelle 2. Werte der Konstanten $A$ und $B$

| | $A$ | $B$ |
|---|---|---|
| Phosgen | 7,5595 | 1326 |
| Chlorpikrin | 8,2424 | 2045,1 |
| Bromcyan | 10,3282 | 2457,5 |
| Dichlordiäthylsulfid | 8,0425 | 2612,8 |
| Methylarsindichlorid | 8,6944 | 2281,7 |
| Diphenylarsinchlorid | 7,8930 | 3288 |

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. Leipzig 1925.

[2]) Winkelmann, Handb. d. Phys. III, 950, 1906.

[3]) Baxter u. Bezzenberger, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1386, 1920; Herbst, Kolloidchem. Beih. **23**, 323, 1926; Mumford u. Mitarbeiter, J. Ch. Soc. 1932, S. 589; Liberman, Khimija i Tecnologija Otravljajusctscikh Vesctscestv, Moskau 1931.

Die Dampfdrucke der einzelnen Substanzen bei den verschiedenen Temperaturen erhält man, wenn man die Werte der Tabelle 2 in die obenstehende Formel einsetzt.

In Tabelle 3 sind die Dampfdruckwerte der wichtigsten Kampfstoffe in mm Quecksilbersäule bei 20° C zusammengestellt.

Tabelle 3. Dampfdrucke bei 20° C

| | |
|---|---|
| Brombenzylcyanid | 0,012 mm Hg |
| Dichlordiäthylsulfid | 0,115 „ „ |
| Chlorvinyldichlorid | 0,395 „ „ |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | 10,3 „ „ |
| Chlorpikrin | 16,9 „ „ |
| Chlorcyan | 1001,0 „ „ |
| Phosgen | 1173,4 „ „ |

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, schwanken die Dampfdruckwerte der Kampfstoffe in ziemlich weiten Grenzen. So gibt es z. B. Substanzen (Phosgen, Chlorcyan), die einen Dampfdruck von mehr als einer Atmosphäre haben; während es andere Substanzen gibt (Dichlordiäthylsulfid, Brombenzylcyanid), die einen tieferen Dampfdruck haben und die je nach der Wirkungsweise, die man hervorrufen will, nach ganz besonderen Verfahren eingesetzt werden müssen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

## 3. Flüchtigkeit

Unter Flüchtigkeit eines Stoffes versteht man die Gewichtsmenge der Substanz, die in einem Kubikmeter gesättigten Dampfes bei einer gegebenen Temperatur enthalten ist. Gewöhnlich wird die Flüchtigkeit ausgedrückt in mg Substanz pro m³ Luft und manchmal auch in mm³ pro m³ Luft. Der Wert in mm³ kann aus dem bekannten Gewicht nach folgender Formel ermittelt werden:

$$\text{mg} = \text{mm}^3 \cdot d.$$

Hierbei ist $d$ die Dichte der Substanz.

Die Flüchtigkeit ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Auswahl und Wertung der Kampfstoffe.

Die Flüchtigkeit $V$ einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur $t$ kann leicht berechnet werden mittels folgender Beziehung:

$$V_t = \frac{M \cdot 273 \cdot p \cdot 10^6}{22{,}4\,(273 + t)\,760},$$

wobei bedeutet:

$M$ = Molekulargewicht der Substanz in g,
$p$ = Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur $t$ in mm Hg.

In der Tabelle 4 sind die Werte für die Flüchtigkeit der wichtigsten Kampfstoffe für 20° C in mg/m³ Luft zusammengestellt:

Tabelle 4. Flüchtigkeit bei 20° C

| | |
|---|---|
| Diphenylarsincyanid | 0,17 mg/m³ |
| Diphenylarsinchlorid | 0,35 „ |
| Dichlordiäthylsulfid | 625 „ |
| Benzylbromid | 2400 „ |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | 53000 „ |
| Methylarsindichlorid | 74400 „ |
| Chlorpikrin | 184000 „ |

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, variieren die Flüchtigkeitswerte der verschiedenen Kampfstoffe in ziemlich weiten Grenzen. So z. B. hat das Diphenylarsinchlorid bei 20° C nur eine Flüchtigkeit von 0,35 mg/m³ Luft. Chlorpikrin erreicht bei der gleichen Temperatur die beachtliche Flüchtigkeit von 184000 mg/m³ Luft. Auf Grund dieser verschiedenen Flüchtigkeit finden die Substanzen im Kampfe unterschiedliche Verwendung und erfordern verschiedenartige Einsatzverfahren.

Die Flüchtigkeit der Kampfstoffe hängt stark von der Temperatur ab. Herbst[1]) gibt für die Beziehung zwischen Temperatur und Flüchtigkeit folgende Faustregel an:

Bei Temperaturen zwischen 10 und 30° C ruft eine Temperaturerhöhung um 1° C eine Erhöhung der Flüchtigkeit um etwa 10% hervor.

In der Tabelle 5 sind die gemessenen und die nach der Regel von Herbst berechneten Werte der Flüchtigkeit von Dichloräthylsulfid bei Temperaturen zwischen 15 und 25° C zusammengestellt:

Tabelle 5. Flüchtigkeit von Dichlordiäthylsulfid

| Temperatur °C | Flüchtigkeit mg/m³ | | Temperatur °C | Flüchtigkeit mg/m³ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | gefunden | berechnet | | gefunden | berechnet |
| 15 | 401 | 401 | 21 | 682 | 687 |
| 16 | 439 | 441 | 22 | 743 | 750 |
| 17 | 480 | 482 | 23 | 810 | 817 |
| 18 | 525 | 528 | 24 | 881 | 891 |
| 19 | 573 | 577 | 25 | 958 | 969 |
| 20 | 625 | 630 | | | |

Der Anstieg der Flüchtigkeit mit der Temperatur kann, insbesondere bei den schwer flüchtigen Substanzen, vom Gesichtspunkte des Angreifers gesehen, günstig wirken.

[1]) Herbst, Kolloidchem. Beih. **23**, 340, 1926.

## 4. Siedepunkt

Unter dem Siedepunkt einer Substanz versteht man die Temperatur, bei der der Dampfdruck der Substanz gleich dem Atmosphärendruck wird. Je niedriger der Siedepunkt einer Substanz ist, um so höher ist der Dampfdruck, und um so größer ist ihre Flüchtigkeit.

Tabelle 6. Siedetemperaturen einiger Kampfstoffe bei 760 mm Hg

| | |
|---|---|
| Chlor | — 33,5° C |
| Phosgen | + 8,2 |
| Blausäure | + 26,5 |
| Bromcyan | + 61 |
| Chlorameisensäuremonochlormethylester | + 107 |
| Chlorpikrin | + 113 |
| Dichlordiäthylsulfid | + 217 |
| Chloracetophenon | + 245 |

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, besitzen die Kampfstoffe stark verschiedene Siedepunkte. Die unterschiedlichen Siedetemperaturen zusammen mit der verschiedenen biologischen Wirkung erklären auch den verschiedenen Einsatz, den die Kampfstoffe bei ihrer Verwendung im Feld finden. So werden Substanzen mit relativ niedrigem Siedepunkt verwandt, wenn hohe Konzentrationen für kurze Zeit im Gelände erzeugt werden sollen, dagegen Substanzen mit höherem Siedepunkt, wenn eine längere Wirkung erzielt werden soll. Nach Herbst kann die Kenntnis der Temperatur des Siedepunktes über die Größe der Flüchtigkeit einer Substanz Aufschluß geben. In der Tabelle 7 sind die Siedepunkte in abnehmender Reihenfolge und die relativen Werte der Flüchtigkeit bei 20° C zusammengestellt:

Tabelle 7. Beziehung zwischen Siedepunkt und Flüchtigkeit

| Siedepunkt bei 760 mm Hg ° C | Flüchtigkeit bei 20° C mg/m³ | Siedepunkt bei 760 mm Hg ° C | Flüchtigkeit bei 20° C mg/m³ |
|---|---|---|---|
| 300 | 3 | 190 | 2 000 |
| 290 | 6 | 180 | 4 500 |
| 280 | 12 | 170 | 9 000 |
| 270 | 25 | 160 | 14 000 |
| 260 | 50 | 150 | 21 000 |
| 250 | 100 | 140 | 31 000 |
| 240 | 200 | 130 | 46 000 |
| 230 | 380 | 120 | 68 000 |
| 220 | 630 | 110 | 100 000 |
| 210 | 1000 | 100 | 155 000 |
| 200 | 1550 | — | — |

Aus diesen Werten leitet Herbst[1]) folgende Regel für die Beziehung zwischen Siedepunkt und Flüchtigkeit bei 20° C ab:

a) Bei Siedetemperaturen zwischen 300 und 230° entspricht einer Verminderung der Siedetemperatur um 10° C eine Verdopplung der Flüchtigkeit.

b) Bei Siedetemperaturen unter 230° C entspricht einer Verminderung der Siedetemperatur um 10° C eine Vergrößerung der Flüchtigkeit um das 1,5- bis 1,6fache.

## 5. Schmelzpunkt

Unter dem Schmelzpunkt einer Substanz versteht man die Temperatur, bei der feste und flüssige Phase der Substanz sich im Gleichgewicht befinden.

Tabelle 8. Schmelzpunkt einiger Kampfstoffe

| | |
|---|---|
| Chlor | — 102° C |
| Chlorpikrin | — 69 |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | — 57 |
| Blausäure | — 15 |
| Dichlordiäthylsulfid | + 14,4 |
| Chloracetophenon | + 58 |

Für die militärische Verwendung ist die Lage des Schmelzpunktes sehr wesentlich, da die Praxis des Einsatzes einer Substanz als Kampfmittel davon abhängen kann. Hieran erkennt man leicht, daß Substanzen mit hochliegendem Schmelzpunkt — besonders wenn sie zugleich einen niedrigen Dampfdruck besitzen — in der kalten Jahreszeit nicht wirkungsvoll verwandt werden können, wenn sie nicht in Form einer Lösung mit niedrigerem Schmelzpunkt zum Einsatz gelangen. So wurde das Dichlordiäthylsulfid, das in reinem Zustand bei etwa + 14° C schmilzt, während des Krieges in Lösung in Chlorbenzol eingesetzt. Die Schmelzpunkte solcher Lösungen bei verschiedenen Verhältnissen von Dichlordiäthylsulfid und Chlorbenzol sowie von Dichlordiäthylsulfid und Tetrachlorkohlenstoff gibt die folgende Tabelle:

| Lösung % | Chlorbenzol Schmelzpunkt ° C | Tetrachlorkohlenstoff Schmelzpunkt ° C | Lösung % | Chlorbenzol Schmelzpunkt ° C | Tetrachlorkohlenstoff Schmelzpunkt ° C |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 13,4 | 13,4 | 20 | 6,4 | 6,6 |
| 10 | 8,4 | 9,8 | 30 | —1,0 | 3,1 |

[1]) Herbst, l. c.

Wie man sieht, bildet das Chlorbenzol, das zu diesem Zwecke allgemein verwandt wurde, Mischungen mit niedrigerem Schmelzpunkt als der Tetrachlorkohlenstoff.

### 6. Seßhaftigkeit

Die Seßhaftigkeit gibt ein Maß für die Zeit, während der eine Substanz an einem offenen Ort zu verbleiben und dort ihre schädigende Wirkung auszuüben vermag.

Unter den zahlreichen Faktoren, die die Seßhaftigkeit einer Substanz bestimmen, sind vor allem die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Lufttemperatur zu betrachten. Zur Berechnung der Seßhaftigkeit der Kampfstoffe schlägt Leitner[1]) folgenden Ausdruck vor:

$$S = \frac{C_1}{C} = \frac{p_1}{p}\sqrt{\frac{M_1 T}{M T_1}},$$

wobei bedeuten:

$S$ = Seßhaftigkeit der Substanz,
$C$ = Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz bei der absoluten Temperatur $T$,
$C_1$ = Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers bei 15° C,
$p$ = Dampfdruck der Substanz bei $T$,
$p_1$ = Dampfdruck des Wassers bei 15° C = 12,7 mm,
$M$ = Molekulargewicht der Substanz,
$M_1$ = Molekulargewicht des Wassers = 18 g,
$T$ = absolute Temperatur der Luft,
$T_1$ = absolute Temperatur, die 15° C entspricht.

Die Formel gibt die Zeit an, die eine Substanz zum Verdampfen braucht, im Vergleich mit der Zeit, die eine gleiche Menge Wasser braucht, wenn sie bei 15° C unter denselben Bedingungen verdampft.

Die Werte für die Seßhaftigkeit einiger Kampfstoffe bei verschiedenen Temperaturen lassen sich mit der Leitnerschen Formel berechnen. Sie sind in der Tabelle 9 zusammengestellt (Seßhaftigkeit des Wassers bei 15° C gleich 1 gesetzt).

Aus Überlegungen und Untersuchungen von Nielsen[2]) geht hervor, daß diese Zahlen für die Seßhaftigkeit der Kampfstoffe nur angenähert gelten und nur die Größenordnung der Seßhaftigkeit richtig angeben können. Nielsen weist auch darauf hin, daß in der Formel von Leitner die Verdampfungszeit einer Substanz verglichen wird mit der Zeit, in welcher Wasser in trockener Umgebung verdampft, während im prak-

---

[1]) Leitner, Militärwissensch. und Techn. Mitteil. 1926, S. 662.
[2]) B. Nielsen, Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst. **26**, 420, 1931.

tischen Fall die Atmosphäre immer eine mehr oder weniger große Menge Feuchtigkeit enthält, die notwendig die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers herabsetzt.

Tabelle 9. Seßhaftigkeit einiger Kampfstoffe

| Temperatur °C: | − 10 | − 5 | 0 | + 5 |
|---|---|---|---|---|
| Phosgen | 0,014 | 0,012 | 0,01 | 0,008 |
| Chlorpikrin | 1,36 | 0,98 | 0,72 | 0,54 |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | 2,7 | 1,9 | 1,4 | 1,0 |
| Lewisit | 96 | 63,1 | 42,1 | 28,5 |
| Dichlordiäthylsulfid, flüssig | — | — | — | — |
| Dichlordiäthylsulfid, fest | 2400 | 1210 | 630 | 333 |
| Brombenzylcyanid | 6930 | 4110 | 2490 | 1530 |

| Temperatur °C: | + 10 | + 15 | + 20 | + 25 | + 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| Phosgen | — | — | — | — | — |
| Chlorpikrin | 0,4 | 0,3 | 0,23 | 0,18 | 0,14 |
| Chlorameisensäuretrichlormethylester | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| Lewisit | 19,6 | 13,6 | 9,6 | 6,9 | 5 |
| Dichlordiäthylsulfid, flüssig | — | 103 | 67 | 44 | 29 |
| Dichlordiäthylsulfid, fest | 181 | — | — | — | — |
| Brombenzylcyanid | 960 | 610 | 395 | 260 | 173 |

Dennoch können die mit der Leitnerschen Formel erhaltenen Werte für die Seßhaftigkeit, auch wenn sie nur Näherungswert haben, für die Praxis von Interesse sein, da sie die Seßhaftigkeit einer gegebenen Substanz mit der einer anderen zu vergleichen gestatten. So z. B. liest man beim Dichlordiäthylsulfid und beim Lewisit in der Tabelle 9, daß bei 25° C die Werte für die Seßhaftigkeit 44 bzw. 6,9 sind: Dieses bedeutet, daß das Dichlordiäthylsulfid bei 25° C etwa sechsmal seßhafter ist als Lewisit.

Die Werte geben, wie leicht begreiflich, die Seßhaftigkeit der Substanzen an ohne Rücksicht auf die atmosphärischen Bedingungen, auf Stabilität der Substanz gegen Feuchtigkeit und auf die Beschaffenheit des Geländes.

Leitner gibt an, daß die oben angegebenen Werte für die Seßhaftigkeit sich nur auf Substanzen beziehen, die in freiem, ebenem Gelände bei trockener Witterung verteilt sind. Hingegen sind die Werte bei welligem Gelände zu verdoppeln, und sind zu verdreifachen, wenn die Substanzen sich in bestandenem Gelände befinden.

## 7. Festigkeit gegen chemische Einflüsse (Stabilität)

Vom chemischen Standpunkt aus müssen die im Kriege als Kampfstoffe verwendeten Substanzen eine gewisse Widerstandskraft gegen die verschiedenen Einflüsse aufweisen, die der praktische Einsatz mit sich bringt. Insbesondere muß von einem Kampfstoff eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die atmosphärischen Einflüsse gefordert werden. Die Entwicklung ist heute so weit gediehen, daß fast alle chemischen Kampfstoffe sich gegenüber dem Luftsauerstoff indifferent verhalten. Hingegen werden viele von ihnen durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt, und fast alle zerfallen mehr oder weniger rasch unter der Einwirkung von Regen.

Untersuchungen über den Zerfall von Kampfstoffen in Wasser wurden von Rona[1]) ausgeführt. Sie zeigten, daß einige Substanzen in Wasser sofort zersetzt werden, wie:

Phosgen, Dichlordimethyläther usw.,

während andere langsam zersetzt werden, so:

Dichlordiäthylsulfid,

oder noch langsamer:

Benzylbromid- und -jodid, Xylylbromid usw.

Praktisch nicht zersetzt werden:

Chlorpikrin, Chlor- und Jodaceton.

Auch Chlorvinylarsindichlorid unterliegt bei Einwirkung von Wasser einer schnellen Hydrolyse. Nach Vedder[2]) ist diese Substanz, obwohl sie sehr giftig ist, im freien Gelände wegen ihrer hohen Hydrolysiergeschwindigkeit weitgehend wirkungslos.

Allgemein ergibt sich nach Meyer[3]), daß die Sauerstoffverbindungen stabiler gegen Wasser sind als die entsprechenden Schwefelverbindungen, und daß mit der Länge der Kohlenstoffketten die Unangreifbarkeit wächst.

Bezüglich des Einsatzes im Kriege gewinnt das Studium des Verhaltens der Substanzen gegen Wasser eine besondere Bedeutung, wobei es speziell festzustellen gilt, unter welchen Feuchtigkeitsverhältnissen eine gegebene Substanz noch verwandt werden, und wie lange man eine Gegend vergiftet halten kann.

Die Kampfstoffe müssen außerdem eine gewisse Indifferenz gegen die vorkommenden neutralisierenden Agenzien, wie alkalische, saure und oxydierende usw. Flüssigkeiten, haben. Chemische Widerstandsfähigkeit

---

[1]) Rona, Z. f. ges. Exp. Med. **13**, 16, 1921.

[2]) Vedder, Medical Aspects of Chemical Warfare. S. 158. Baltimore 1925.

[3]) Meyer, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. S. 94. Leipzig 1926.

trägt in besonderem Maße dazu bei, den Wert einer Substanz als Kampfstoff zu vergrößern, vorausgesetzt, daß hierdurch nicht auch die Schutzmaßnahmen erschwert werden.

Vom technischen Gesichtspunkte aus ist von den Substanzen, die für den Einsatz in Geschossen in Betracht kommen, zu fordern, daß sie gegen Erwärmung und Explosion beständig sind.

Was die Stabilität gegen Erwärmung angeht, so müssen die Kampfstoffe den Temperaturerhöhungen widerstehen, die durch Reibung des Geschosses beim Durchgang durch das Geschützrohr oder bei der Explosion der Sprengladung des Geschosses auftreten. Diese Forderung ist sehr wichtig und schränkt die Zahl der verwendbaren Kampfstoffe stark ein. Unter den zu Kriegszwecken verwandten Substanzen ist das Brombenzylcyanid empfindlich gegen hohe Temperaturen. Dagegen gibt es viele andere Substanzen, wie z. B. Diphenylarsinchlorid, Chloracetophenon usw., die auch höhere Temperaturen ertragen, und endlich einige (Chlorpikrin, Chlorameisensäuretrichlormethylester usw.), die den Vorteil haben, daß sie, wenn sie unter dem Einfluß von Erwärmung zerfallen, Zerfallsprodukte von gleicher Giftigkeit bilden.

Ferner ist die Explosionsfestigkeit eines Kampfstoffs eine notwendige Voraussetzung für seinen Einsatz im Schießverfahren. Als besonders unempfindlich gegen Explosionen erwiesen sich Chloracetophenon und Diphenylarsinchlorid.

Schließlich ist es bei Kampfstoffen relativ wichtig, daß sie das Material der Behälter, in denen sie aufbewahrt oder eingesetzt werden, nicht angreifen.

Es hat sich herausgestellt, daß einige Kampfstoffe in erheblichem Maße das Eisen der Behälter und Geschosse angreifen, so z. B. Xylylbromid, die teilweise chlorierten Ester der Ameisensäure, das Brombenzylcyanid und andere.

Diese Korrosion der Metallbehälter erschwert den Einsatz mancher Kampfstoffe und macht die Anwendung besonderer Vorkehrungen erforderlich, wie z. B.:

den Schutz der Metallwände des Behälters durch Schichten von Substanzen, die von Kampfstoffen nicht angegriffen werden (Lack, Emaille, Verzinnung usw.);

die Verwendung von Hilfsbehältern, die die Kampfstoffe von den Wänden des Behälters fernhalten (Verwendung von Gefäßen aus Glas, Blei usw.);

die Verwendung von stabilisierenden Substanzen, die den Zerfall der Kampfstoffe in Produkte, die die Gefäßwände angreifen, verhindert.

Zweites Kapitel

# Beziehungen zwischen chemischer Struktur und schädlicher Wirkung

Die Verwendung von Substanzen mit schädlichen Eigenschaften als Waffe hat schon vor einigen Jahren das Interesse am Studium der Abhängigkeit der biologischen Wirkung von der chemischen Struktur geweckt.

Diese Forschungsrichtung, welche für chemische Kampfstoffe insofern eine große Bedeutung hat, als sie zur Auffindung neuer Kampfstoffe führen könnte, soll auch die Beziehungen klären, die zwischen der chemischen Struktur einer Substanz und der Art ihrer schädlichen Wirkung (Tränenreiz, Ersticken, Niesen usw.) eventuell bestehen könnten.

Auf diese Probleme ist viel theoretische und experimentelle Arbeit verwandt worden. Wegen des geringen Alters dieser Forschungsrichtung und der Tatsache, daß alles geheim gehalten werden mußte, ist es jedoch heute noch nicht möglich, allgemeine Gesetzmäßigkeiten klar auszusprechen. Dennoch sind wegen des besonderen Interesses, das diese Frage besitzt, einige Beobachtungen und hypothetische Betrachtungen über den Einfluß, den die Struktur der Kampfstoffe und im besonderen die Einführung irgendwelcher Atome oder Atomgruppen auf die Art der schädlichen Wirkung der Substanzen hat, der Öffentlichkeit bekanntgeworden.

Der größte Teil der Substanzen, die während des Krieges 1914 bis 1918 als Kampfstoffe eingesetzt wurden, waren organische Verbindungen. Unter den wenigen anorganischen Substanzen sind das Arsentrichlorid, das Brom usw. zu erwähnen. Diese Substanzen wurden, obwohl sie relativ wenig schädlich sind, schon zu Anfang des Krieges verwandt, da sie leicht herstellbar und einfach einzusetzen sind. Verschiedene andere anorganische Verbindungen, wie Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, haben — obwohl sehr giftig — infolge ihrer ungünstigen physikalischen Eigenschaften im Felde keine Verwendung gefunden.

Die organischen Verbindungen mit schädlicher Wirkung enthalten in der Regel in ihrem Molekül Halogenatome, Schwefelatome, Arsenatome und $NO_2$-, CN-Gruppen. Dem Vorhandensein dieser Atome und Atomgruppen und nicht zuletzt der molekularen Struktur wird heute die biologische Wirksamkeit der Kampfstoffe zugeschrieben.

**Der Einfluß der Halogenatome.** Die Halogene wirken an sich schon schädigend auf den tierischen Organismus. Es ist bekannt, daß ihre Wirkung abnimmt, wenn man vom Fluor zum Jod übergeht, d. h. daß mit zunehmendem Atomgewicht das Halogen schwächer wirkt. Diese mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene immer mehr abnehmende biologische Wirksamkeit wird in einigen Untersuchungen in Beziehung gesetzt mit der mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene abnehmenden Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden.

Je nach der Art und der Menge des vorhandenen Halogens ruft der Eintritt von Halogenatomen in das Molekül der Substanz verschiedenartige schädliche Eigenschaften hervor.

Was den Einfluß angeht, welchen die Art der verschiedenen Halogene ausübt, so weiß man, daß die Intensität des Tränenreizes bei Halogenverbindungen mit wachsendem Atomgewicht des vorhandenen Halogens anwächst.

Beispielsweise ruft Bromaceton einen stärkeren Tränenreiz hervor als Chloraceton, Benzyljodid reizt stärker als Benzylbromid oder Benzylchlorid usw. Die eigentliche toxische Wirkung ist dagegen umgekehrt proportional dem Atomgewicht des Halogens; so ist das Kohlenoxydbromid weniger giftig als das Kohlenoxydchlorid (Phosgen), das Brompikrin weniger giftig als das Chlorpikrin usw.

Über den Einfluß der Anzahl der Halogenatome ist zu sagen, daß die Gegenwart eines einzigen Halogenatoms den Substanzen eine vorzugsweise tränenerregende Wirkung verleiht, die Erhöhung der Zahl der Halogenatome dagegen den Tränenreiz abschwächt und die erstickende Wirkung erhöht. Ein typisches Beispiel für diese Beobachtung findet sich in der Reihe der halogenierten Ameisensäureester. Während der an erster Stelle stehende Chlorameisensäuremonochlormethylester vorzugsweise tränenreizend wirkt, hat der an letzter Stelle stehende Chlorameisensäuretrichlormethylester im wesentlichen erstickende Wirkung und fast keine tränenerregende mehr.

Ein anderes Beispiel findet sich in der Reihe der Chlorderivate des Nitromethans. Unter diesen ist bekanntlich das Bichlorderivat viel weniger giftig als das Trichlorderivat. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieses Gesetz nicht allgemein gilt. Es gibt einige Substanzen, wie z. B. das Dichlordiäthylsulfid, das Diphenylarsinchlorid usw., bei denen der Eintritt eines weiteren Halogenatoms die schädlichen Eigenschaften der ursprünglichen Substanz herabsetzt und manchmal ganz beseitigt.

Auch die Stellung, die das Halogen im Molekül der Substanz einnimmt, übt einen beachtlichen Einfluß auf die schädlichen Eigenschaften aus.

So sind in der Fettreihe die Verbindungen mit dem Halogen in $\beta$-Stellung, wie z. B.

| $CH_3—CO—CH_2—CH_2Cl$ | $Cl—CH_2—CH_2—CO—O—C_2H_5$ |
|---|---|
| $\beta$-Chloräthylmethylketon, | $\beta$-Chlorpropionsäureäthylester, |

stärker tränenerregend als die Isomeren, die das Halogenatom in der $\alpha$-Stellung haben:

| $CH_3—CO—CH(Cl)—CH_3$ | $CH_3—CH(Cl)—CO—O \cdot C_2H_5$ |
|---|---|
| $\alpha$-Chloräthylmethylketon, | $\alpha$-Chlorpropionsäureäthylester. |

In der aromatischen Reihe beobachtet man, daß man tränenerregende Substanzen erhält, wenn das Halogen in eine Gruppe einer Seitenkette eintritt. Wenn dagegen das Halogen an Stelle eines Wasserstoffatoms des Benzolringes tritt, so bekommt man Substanzen ohne jede schädliche Wirkung. So erhält man z. B. aus Toluol Benzylbromid,

$$C_6H_5—CH_2Br,$$

das einen starken Tränenreiz ausübt, oder Bromtoluol,

$$C_6H_4(Br)—CH_3,$$

das unschädlich ist.

Diese Verschiedenheit im biologischen Verhalten der aromatischen Halogenverbindungen hängt wahrscheinlich mit der größeren oder kleineren Beweglichkeit des Halogenatoms zusammen.

Bekanntlich läßt sich das Halogenatom leichter abtrennen, wenn es einen Teil der Seitenkette bildet, als wenn es im Benzolring sitzt.

**Der Einfluß des Schwefelatoms.** Eine Prüfung der verschiedenen Schwefelverbindungen zeigt, daß das Schwefelatom an und für sich diesen Verbindungen einen gewissen Grad von Giftigkeit verleiht. Die Größe und Art der Giftigkeit ändert sich bedeutend mit der Valenz des Schwefelatoms und der Atomgruppe, mit der es sich vereinigt hat. Unter den Schwefelverbindungen sind am schädlichsten die vom Typus $R_2S$ (zweiwertiger Schwefel), dann folgen die vom Typus $R_2SO$ (vierwertiger Schwefel) und schließlich die vom Typus $R_2SO_2$ (sechswertiger Schwefel). Mit zunehmender Valenz des Schwefelatoms vermindert sich demnach die Schädlichkeit der gebildeten Substanz. Wenn das Schwefelatom seine Höchstvalenz besitzt, so erhöht die Einführung alkoholischer Radikale die Giftigkeit weiter, wie z. B. beim Dimethylsulfat.

In solchen Verbindungen hat der Schwefel eigenartige Wirkungen und ruft insbesondere in Verbindungen, die Schwefel- und Halogenatome im Molekül enthalten (so z. B. beim Dichlordiäthylsulfid, Dibromdiäthylsulfid, Perchlormethylmercaptan usw.), ganz unerwartete Eigenschaften hervor.

Über den Einfluß, den der Eintritt eines zweiten Schwefelatoms in das Molekül auf die schädlichen Eigenschaften einer Substanz hat, ist wenig bekannt.

**Der Einfluß des Arsenatoms.** Das Arsenatom ist in höherem Maße als das Schwefelatom Träger der schädlichen Eigenschaft. In der Regel haben die Verbindungen, die ein dreiwertiges Arsenatom enthalten, eine beachtenswert stärkere biologische Wirkung als Verbindungen mit fünfwertigem Arsen.

Die als Kampfstoffe bekannten Arsenverbindungen enthalten in ihrem Molekül außer Arsen organische Radikale und Halogenatome oder Atomgruppen, wie —CN, —SCN usw.

Je nach der Art und der Zahl der organischen Radikale, mit denen das Arsenatom verbunden ist, erhält man Substanzen mit verschiedenen schädlichen Wirkungen. Insbesondere wurde beobachtet:

a) Die Verbindungen mit Äthylradikalen sind in jeder Hinsicht giftiger als die entsprechenden Verbindungen mit Methylradikalen; so z. B. sind die Derivate des Äthylarsins (Oxyd, Chlorid usw.) schädlicher als die entsprechenden Verbindungen des Methylarsins.

b) Die Verbindungen mit einem einzigen Phenylradikal sind weniger stark reizend als die mit zwei Phenylradikalen; so hat z. B. das Phenylarsindichlorid ein schwächeres Reizvermögen als das Diphenylarsinchlorid.

c) Die Substitution des Phenylradikals durch Radikale der höheren Homologen schwächt die schädliche Wirkung der resultierenden Verbindung ab; z. B. reizt das Ditolylarsinchlorid beträchtlich weniger als das Diphenylarsinchlorid.

Die Gegenwart des Halogenatoms im Molekül der organischen Arsenverbindungen erteilt im allgemeinen der Substanz den Charakter eines Reizstoffes und ätzende Eigenschaften. Unter den Halogenderivaten besitzen die, welche Chloratome enthalten, größere Reizwirkung als die analogen Verbindungen mit Jod oder Brom. So hat das Diphenylarsinchlorid eine mehrfach größere Reizwirkung als das Diphenylarsinjodid.

Man beobachtet außerdem eine Erhöhung der Reizwirkung, wenn im Molekül der organischen Arsenverbindungen sich die Cyangruppe oder die Sulfocyangruppe befindet. So hat das Diphenylarsincyanid eine größere Reizwirkung als das Diphenylarsinchlorid.

**Der Einfluß der $NO_2$-Gruppe.** Der Eintritt der $NO_2$-Gruppe in das Molekül der Substanz bewirkt das Auftreten schädlicher Eigenschaften, je nachdem, ob sich die Gruppe an ein Sauerstoff- oder ein Kohlenstoff-

atom ansetzt; anders ausgedrückt: je nachdem, ob sich Salpetersäureester oder Nitroderivate bilden. Die Salpetersäureester haben bis jetzt keine Verwendung als Kampfstoffe gefunden, dagegen befinden sich wirksame Kampfstoffe unter den Nitroderivaten. So in der Fettreihe: das Trichlornitromethan (Chlorpikrin), das Tribromnitromethan usw.

Eine Verstärkung der Schädlichkeit, insbesondere der Wirkung auf die Augen, beobachtet man auch beim Eintritt der $NO_2$-Gruppe in den Benzolkern. So ruft das Orthonitrobenzylchlorid und -bromid einen stärkeren Tränenreiz hervor als die entsprechenden einfachen Halogenderivate.

Nach Nekrassow[1]) verleiht der Eintritt einer $NO_2$-Gruppe in das Molekül der aromatischen Verbindungen auch blasenziehende Eigenschaften.

Die Erhöhung der Zahl der $NO_2$-Gruppen in ein und derselben Verbindung erhöht die Reizwirkung der Substanz auf die Augen; beispielsweise erzeugt das Tetrachlordinitroäthan einen achtmal höheren Tränenreiz als das Trichlornitromethan.

**Der Einfluß der CN-Gruppe.** Die CN-Gruppe tritt in zwei verschiedenen Formen auf, in der Form $-C\equiv N$ (Nitril) oder als $-N=C$ (Isonitril). Die Verbindungen, die die CN-Gruppe in Isonitrilform enthalten, haben bedeutend schädlichere Eigenschaften als die mit der CN-Gruppe in Nitrilform. Diese Verschiedenheit der biologischen Wirkungen kann mit der größeren Neigung, Blausäure abzuspalten, in Beziehung gesetzt werden, eine Eigenschaft, welche die Verbindungen aufweisen, die die CN-Gruppe in Isonitrilform enthalten.

Der Eintritt einer zweiten CN-Gruppe setzt im allgemeinen die Schädlichkeit der Substanz herab. Während die Anwesenheit der CN-Gruppe und anderer Atome, z. B. von Halogenen, in demselben Molekül die toxischen Eigenschaften stark herabsetzt, ruft sie eine starke tränenerregende Wirkung hervor. So ist z. B. das Bromcyan und das Jodcyan sehr viel weniger giftig als die Blausäure, während sie intensiv die Augen reizen. Diese Regel bestätigt sich auch bei den aromatischen Derivaten, so beim Brombenzylcyanid, beim Chlorbenzylcyanid und anderen.

Nach verschiedenen Untersuchungen hängt ferner die Schädlichkeit einer Substanz außer von der Gegenwart bestimmter Atome oder Atomgruppen in ihrem Molekül auch von der molekularen Struktur der Substanz ab und im besonderen

von der Gegenwart nicht gesättigter Ketten, und

von der molekularen Symmetrie.

---

[1]) Nekrassow, Khimija Otravljajusctsoikh Vesctscestv, S. 42. Leningrad 1929.

**Der Einfluß der ungesättigten Ketten.** Die Gegenwart von ungesättigten Ketten im Molekül der Substanz führt nach Loew (1893) zu einer Verstärkung der biologischen Wirksamkeit.

In der Reihe der Kampfstoffe begegnet man verschiedenen Beispielen für den Einfluß ungesättigter Ketten. Z. B. dem Acroleïn:

$$H_2C{=}\underset{H}{C}{-}CHO,$$

das stark reizt, während das entsprechende gesättigte Aldehyd, das Propionaldehyd

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2, \\ | \\ CHO \end{array}$$

eine vollkommen unschädliche Substanz ist.

Andere Beispiele finden sich bei den Verbindungen, die die Vinylgruppe enthalten, wie das Chlorvinylarsindichlorid, das Dichlorvinylarsinchlorid usw.

**Der Einfluß der molekularen Symmetrie.** Einen besonderen Einfluß auf die Größe der Schädlichkeit einer Substanz übt auch die räumliche Anordnung der aktiven Gruppe im Molekül aus. Es ist bekannt, daß die symmetrischen Verbindungen allgemein eine größere Schädlichkeit zeigen als die asymmetrischen, so besitzt z. B. das symmetrische Dichloraceton

$$\begin{array}{l} CH_2{-}Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2{-}Cl \end{array}$$

ein starkes Reizvermögen, während das asymmetrische Dichloraceton

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

nicht reizt.

Ein anderes Beispiel findet sich in der Reihe der Halogenmethyläther: wenn in diesen Verbindungen die Halogene symmetrische Stellungen einnehmen, wie z. B. im symmetrischen Dichlordimethyläther:

$$O{<}\begin{array}{l} CH_2{-}Cl \\ CH_2{-}Cl, \end{array}$$

bringen sie viel stärker tränenerregende Eigenschaften hervor, als wenn sie asymmetrische Stellungen einnehmen, wie z. B. im asymmetrischen Dichlordimethyläther:

$$O<\begin{matrix}CH_3\\CH{-}Cl_2\end{matrix}.$$

Neuerdings sind speziell für Kampfstoffe einige Theorien allgemeiner Art über die Beziehungen zwischen der chemischen Struktur dieser Substanzen und ihrer Schädlichkeit aufgestellt worden. Zu den verbreitetsten Theorien dieser Art gehören die von Meyer und die der „Toxophoren und Auxotoxen".

**Die Theorie von Meyer.** Die biologischen Wirkungen der Kampfstoffe werden nach dieser Theorie[1]) bestimmten Atomen oder Atomgruppen zugeordnet, die die Tendenz haben, leicht zu reagieren und sich mit anderen Substanzen zu verbinden.

Diese Gruppen sollen infolge ihrer Reaktionsfähigkeit imstande sein, sich mit Bestandteilen des menschlichen Organismus zu verbinden und charakteristische Veränderungen hervorzubringen.

Zu diesen Gruppen gehören z. B. die Halogenatome, wie das Chlor des Phosgens, des Chlorcyans, der Chlorvinylarsinchloride, das Brom des Bromessigsäureäthylesters, des Bromcyans usw. Diese Atome sind an den Molekülrest sehr lose gebunden und reagieren leicht mit Wasser und anderen Substanzen. Auch das Sauerstoffatom hat, wenn es sich in der Nähe des Halogens im Aldehyd und im Halogenäther befindet, eine starke Reaktionsfähigkeit, wie im Dichlormethylester, im Trichlormethylester der Chlorameisensäure usw. Die leicht in Reaktion tretenden Atomgruppen sind die $NO_2$-Gruppe des Orthonitrobenzylchlorids und -bromids, die CO-Gruppe der Halogenketone, die CN-Gruppe des Brombenzylcyanids, des Diphenylarsincyanids usw. Alle diese Atomgruppen, bekannt durch ihre Neigung, mit Wasser und anderen Verbindungen zu reagieren, rufen eine gewisse Giftigkeit der Substanzen hervor.

Prüft man aber die Struktur mancher Kampfstoffe, so findet man, daß nicht immer solche reaktionsfähigen Atome oder Atomgruppen vorhanden sind. So gibt es Kampfstoffe, wie z. B. das Chlorpikrin, die gegen chemische Agenzien ungewöhnlich resistent, andererseits doch stark giftig sind.

In diesem Falle nimmt Meyer an, daß die schädliche Wirkung der Fähigkeit des ganzen Moleküls zuzuschreiben ist, sich an lebenswichtige Stoffe des Organismus anzulagern.

---

[1]) V. Meyer, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, S. 90. Leipzig 1926.

**Theorie der Toxophoren und Auxotoxen.** Die Theorie der Toxophoren und Auxotoxen wurde von Ehrlich[1]) für Giftstoffe ausgearbeitet und neuerdings von Nekrassow[2]) auf Kampfstoffe angewandt. Sie schreibt die biologischen Wirkungen dieser Substanzen bestimmten Atomen oder Atomgruppen zu, in Analogie mit den Auffassungen von Witt über die Farbeigenschaften der organischen Substanzen.

Der Inhalt der Theorie von Witt für die Farbstoffe läßt sich kurz folgendermaßen angeben: die Farbe eines Farbstoffes hängt von der Anwesenheit bestimmter Atomgruppen, der sogenannten Chromophoren, in ihr ab. Beispiele sind, die Gruppe $-N=N-$, das Charakteristikum der Azofarbstoffe, die Gruppe $-NO_2$, die Gruppe $=C=O$ usw. Die Anwesenheit dieser Gruppen bedingt eine mehr oder weniger intensive Färbung einer gegebenen Substanz. Damit aber eine Substanz färbt, d. h. daß sie auf tierische oder pflanzliche Faser aufgebracht werden kann, genügt die Anwesenheit chromophorer Gruppen im Molekül allein nicht, vielmehr ist noch die Anwesenheit spezieller anderer Gruppen, sogenannter „Auxochromen", erforderlich, die dem Farbstoff erst die Möglichkeit geben, sich mit der Faser zu verbinden. Typische auxochrome Gruppen sind $NH_2$, $OH$ usw.

Nach Nekrassow besitzen die Kampfstoffe eine ähnliche Struktur wie die Farbstoffe. Prüft man die chemische Zusammensetzung der Kampfstoffe, so beobachtet man bestimmte Atomgruppierungen, die den Substanzen, in denen sie enthalten sind, potentiell die Fähigkeit geben, zum Kampfstoff zu werden, die analog den Darlegungen Witts für Farbstoffe Toxophoren genannt werden. Solche sind z. B.:

$$>CO;\quad S<;\quad >C=C<;\quad -N\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O};\quad -N=C;\quad -As<;\quad \text{usw.}$$

Es gibt jedoch weitere Gruppen, die fähig sind, die charakteristischen Kennzeichen der Giftwirkung der toxophoren Gruppen zur Auswirkung zu bringen, d. h. die latente Fähigkeit der toxophoren Gruppe zu aktivieren. Diese Gruppen werden „Auxotoxen" genannt und können sein:

entweder Atome: Halogene, Sauerstoff usw.,

oder Atomgruppen: $-NH_2$, Benzyl-, Phenyl-, Methyl- Äthylradikal, usw.

Zugunsten dieser Theorie läßt sich sagen, daß so wie bei Farbstoffen der Eintritt einer auxochromen Gruppe die Farbe der Substanz lebhaft werden läßt, auch bei den Kampfstoffen die Gegenwart einer auxotoxen

---

[1]) P. Ehrlich, Dtsch. Med. Wochenschr. 1898, S. 1052.

[2]) Nekrassow, Khimija Otravljajusctscikh Vesctscestv, S. 30. Leningrad 1929.

Gruppe dem Molekül ganz neue schädliche Eigenschaften erteilt. So vermindert z. B. ein Halogen, wenn es in das Molekül der Blausäure eintritt, die Giftigkeit der toxophoren Gruppe —CN, und erteilt der Substanz tränenreizende Eigenschaften.

Außerdem haben bei Kampfstoffen die auxotoxen Gruppen wie bei den Farben die auxochromen, je nach der Stellung, die sie im Molekül innehaben, verschiedene Funktionen. So wirken die Halogene verschieden, je nachdem sie sich in einer Methyl- oder Äthylgruppe am Anfang oder am Ende einer Seitenkette befinden. Es zeigt sich, daß die Anwesenheit eines Halogenatoms in einer von dem Ende der Kette entfernteren Gruppe nur geringen Einfluß auf das Reizvermögen hat. So z. B. ist das α-Bromäthylmethylketon:

$$CO<\begin{matrix}CHBr-CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

weniger tränenreizend als das β-Bromäthylmethylketon:

$$CO<\begin{matrix}CH_2-CH_2Br\\CH_3\end{matrix};$$

während αα'-Dichlordiäthylsulfid:

$$S<\begin{matrix}CHCl-CH_3\\CHCl-CH_3\end{matrix}$$

fast unschädlich ist, ist das ββ'-Dichlordiäthylsulfid

$$S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$$

bekanntlich giftig.

Auf die Kampfstoffe angewandt, stimmt jedoch die Theorie nicht immer so gut wie bei den Farbstoffen. In manchen Fällen sind die Abweichungen stark. Während bei den Farbstoffen die auxochrome Gruppe die Farbeigenschaft der chromophoren Gruppe aktiviert und damit die Färbung von Geweben möglich macht, entwickelt bei den Kampfstoffen die auxotoxe Gruppe die charakteristischen Eigenschaften der toxophoren nicht immer. Auch kann man beim ersten Blick auf die chemische Struktur der Kampfstoffe feststellen, daß die Auxogruppe positiv oder negativ reagieren kann; so kann von ihrer Anwesenheit sowohl eine Vermehrung als auch eine Verminderung, bisweilen sogar das Verschwinden der toxischen Eigenschaften einer Substanz abhängen (Beispiele: Einführung von Alkoholradikalen, Schwefelgruppen usw.).

Während bei den Farbstoffen mit wachsender Kompliziertheit des Moleküls die Farbtiefe nicht geringer wird, sondern eher kräftigere Farbtöne entstehen, ist von den Kampfstoffen bekannt, daß die Vergrößerung der Zahl der toxophoren und auxotoxen Gruppen nicht immer zu einer Verstärkung der reizerregenden Eigenschaften führt.

Typisch ist der Fall des $\beta\beta'$-Dichlordiäthylsulfids, bei dem die Einführung weiterer Chloratome in das Molekül Verbindungen (Tetra- und Hexachlorderivate) von bedeutend niedrigerer Giftwirkung ergibt.

So gibt diese Auffassung, wie auch die obenerwähnte Theorie von Meyer, obwohl sie verschiedene interessante Ausblicke erlaubt, das Verhalten der Kampfstoffe nicht in genügender Weise wieder.

Das ganze Forschungsgebiet weist noch so viele Lücken auf, daß die bis heute ausgearbeiteten Überlegungen und Theorien nur eben das Bestreben der Forschung erkennen lassen, zu einer Lösung dieses wichtigen Problems zu gelangen.

Es bedarf daher noch langer Überlegungen und Untersuchungen, ehe es möglich sein wird, allgemeine und genaue Regeln über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Wirkung als Gift- oder Reizstoff für eine Substanz aufzustellen. Eine solche Beziehung allerdings wird abgesehen davon, daß sie zu einer vertieften Einsicht in das Wesen der Kampfstoffe führt, zugleich ein wertvolles Hilfsmittel bei der Herstellung neuer für den Krieg brauchbarer Substanzen sein.

Drittes Kapitel

# Einteilung der Kampfstoffe

Die Unterteilung der Kampfstoffe in einzelne Klassen ist besonders schwierig wegen der zahlreichen möglichen Gesichtspunkte, unter denen die manchmal ähnlichen, manchmal vollkommen verschiedenen Eigenschaften dieser Substanzen den Forscher interessieren können. Die verschiedenen Arten der bis heute versuchten Einteilungen sind ein Beweis für diese Schwierigkeit.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien einige der gebräuchlichen Einteilungen wiedergegeben, wobei die Einteilungen auf Grund der chemischen Natur besonders eingehend behandelt werden sollen.

## 1. Physikalische Einteilung

Physikalische Einteilungen der Kampfstoffe sind mehrfach versucht worden, wobei man einmal den Aggregatzustand als unterscheidendes Kriterium für die Substanzen heranzog, dann aber auch die Lage ihres Siedepunktes benutzte.

Die heute gebräuchlichste Art der Einteilung benutzt den Aggregatzustand der Substanzen bei Zimmertemperatur. Hiernach werden die Kampfstoffe in die folgenden drei Gruppen unterteilt:

**Gasförmige Kampfstoffe:** Chlor, Phosgen usw.

**Flüssige Kampfstoffe:** Brom, Chlorpikrin, Dichlordiäthylsulfid (Yperite) usw.

**Feste Kampfstoffe:** Diphenylarsinchlorid, Diphenylarsincyanid, Chloracetophenon usw.

Diese Einteilung ist zu allgemein, da sie in ein und derselben Gruppe die verschiedensten Substanzen zusammenfaßt, die nur eine, überdies nicht einmal wesentliche Eigenschaft gemeinsam haben. Außerdem ist das unterscheidende Merkmal dieser Einteilung von der Temperatur abhängig, wodurch schon bei den normalen Schwankungen der Temperatur dieselbe Substanz von einer Gruppe in die andere übergehen kann: z. B. das Dichlordiäthylsulfid von den flüssigen zu den festen Kampfstoffen, das Phosgen von den gasförmigen zu den flüssigen.

## 2. Taktische Einteilung

Diese Einteilung benutzt als Kriterium die taktische Anwendbarkeit der Kampfstoffe. Hiernach werden die Kampfstoffe in zwei Gruppen unterteilt:

**Flüchtige Kampfstoffe:** Umfassen die Substanzen, die rasch in die Luft diffundieren, und dadurch ungefährlich werden: Chlor, Phosgen, Blausäure usw.

**Seßhafte Kampfstoffe:** Umfassen alle Substanzen, die langsam verdampfen, daher in flüssigem oder festem Zustand lange im Gelände bleiben und ihre Giftwirkung behalten: Dichlordiäthylsulfid, Brombenzylcyanid usw.

Auch dieser Einteilung fehlt ein eindeutiges Merkmal, so daß man bei vielen Substanzen nicht über ihre Einordnung entscheiden kann. Man hat versucht, eine dritte, mittlere Gruppe hinzuzufügen, die Substanzen mit Dampfdrucken zwischen denen der Kampfstoffe der ersten und zweiten Gruppe umfaßt. Diese dritte Gruppe wird Gruppe der „halbseßhaften Kampfstoffe“ genannt.

Es möge noch auf eine weitere taktische Einteilung hingewiesen werden, die in den Abhandlungen über den Gaskrieg allgemein verwendet wird und während des Krieges in Deutschland in Gebrauch war. Bei dieser Einteilung sind die Kampfstoffe in vier Klassen unterteilt:

**Grünkreuzkampfstoffe:** Umfassen die Substanzen mit erhöhtem Dampfdruck und starker giftiger Wirkung auf die Atmungswege: Phosgen, Chlorameisensäuretrichlormethylester (Diphosgen), Chlorpikrin usw.

**Gelbkreuzkampfstoffe:** Umfassen die Substanzen mit niedrigem Dampfdruck und stark giftigen und ätzenden Eigenschaften: Dichlordiäthylsulfid, Chlorvinylarsindichlorid (Lewisit) usw.

**Blaukreuzkampfstoffe:** Umfassen die festen Substanzen mit geringer Flüchtigkeit und großer Reizwirkung: Diphenylarsinchlorid, Diphenylarsincyanid usw.

**Weißkreuzkampfstoffe:** Umfassen die Substanzen mit starker tränenerregender Wirkung: Bromaceton, Chloracetophenon usw.

## 3. Biologische Einteilung

Die biologische Einteilung benutzt als unterscheidendes Merkmal die charakteristische Wirkung der einzelnen Substanzen auf den Organismus. Es bestehen heute verschiedene derartige Einteilungen

(deutsche, englische, amerikanische usw.). Besonders verbreitet ist die folgende:

**Erstickende Kampfstoffe:** Umfassen die Substanzen, die vorzugsweise auf die Atmungsorgane wirken: Chlor, Phosgen, Chlorpikrin usw.

**Ätzende Kampfstoffe:** Umfassen die Substanzen, die Blasen auf der Haut erzeugen: Dichlordiäthylsulfid, Chlorvinylarsindichlorid usw.

**Reizstoffe:** Umfassen die tränenerregenden Substanzen: Benzylchlorid, Benzylbromid, und die Substanzen mit Hustenreiz: Diphenylchlorarsin usw.

**Giftige Kampfstoffe** (schlechthin): Umfassen die Substanzen, die schnell auf das Allgemeinbefinden des Betroffenen einwirken: Blausäure usw.

Die biologische Einteilung der Kampfstoffe ist, obwohl sehr verbreitet, sehr unscharf. Ist doch bekannt, daß die biologische Wirkung einer Substanz sehr kompliziert ist, daß sie (in bestimmter Beziehung zwar) mit der Konzentration sich wesentlich ändern, sogar charakteristische Merkmale anderer Gruppen annehmen kann.

Neuerdings machen sich Bestrebungen bemerkbar, die Einteilung der Kampfstoffe unter biologischem Gesichtspunkt zu vervollkommnen, wobei die Substanzen nach dem Mechanismus ihrer Wirkung auf den menschlichen Körper eingeteilt werden sollen[1]). In dieser Hinsicht ist aber noch manche Arbeit zu tun, da für viele Substanzen heute dieser Mechanismus dunkel oder ganz unbekannt ist.

### 4. Chemische Einteilung

Versuche einer Einteilung der Kampfstoffe nach den charakteristischen Molekülgruppen, die in ihrem Molekül enthalten sind, sind bis jetzt fast vollkommen unterblieben. Man darf jedoch erwarten, daß es möglich sein wird, eine genaue und vollständige Einteilung der Kampfstoffe zu schaffen, wenn man als unterscheidendes Merkmal nur den chemischen Charakter nimmt — Charakter definiert durch Art und Zahl der Atome im Molekül.

Die ersten Versuche einer chemischen Einteilung der Kampfstoffe gehen auf das Jahr 1918 auf Tschuggajew[2]) und auf Zitovic[3]) zurück. Diese Einteilungen sind aber noch zu schematisch, und vor allem fehlen die scharf unterscheidenden Merkmale. Später wurden noch andere chemische Einteilungen vorgeschlagen, von denen die von Jankowsky und die von Engel eingehender besprochen werden sollen.

---

[1]) Flury-Zernik, Die schädlichen Gase. Berlin 1931.

[2]) Tschugajew, Khimiceski Osnovi gas i protivogas diela. 1918.

[3]) Zitovic, Khimiceskaja Promisclennost **11**, 295, 1924.

### *a) Einteilung nach Jankowsky*

Im Jahre 1925 hat Jankowsky[1]) — er stützte sich dabei auf die derzeitigen Theorien über die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der schädlichen Wirkungen der Substanzen — eine ganz neue Einteilung vorgeschlagen, die auf der im vorhergehenden Kapitel behandelten Theorie der toxophoren und auxotoxen Gruppen basiert. Nach dieser Einteilung sind die Kampfstoffe mit verwandten toxophoren Gruppen in ihrem Molekül zusammengestellt und werden in folgende sechs Klassen zusammengefaßt:

**I. Klasse**

toxophore Gruppe: Chlor, Brom, Jod usw.;
auxotoxe Gruppe: Phenyl, Benzyl usw.;
enthält:

Halogene: Chlor, Brom . . . . . Cl, Br
Benzylchlorid . . . . . . . . . . $C_6H_5$—$CH_2Cl$
Benzylbromid . . . . . . . . . . $C_6H_5$—$CH_2Br$
Benzyljodid . . . . . . . . . . $C_6H_5$—$CH_2J$
o-Nitrobenzylchlorid. . . . . . . $C_6H_4$—$(NO_2)CH_2Cl$
Dichlordimethyläther . . . . . . $ClCH_2$—O—$CH_2Cl$
Dibromdimethyläther . . . . . . $BrCH_2$—O—$CH_2Br$

**II. Klasse**

Gruppe: ungesättigte Oxyde;
enthält:

Kohlenoxyd . . . . . . . . . . CO
Schwefeldioxyd . . . . . . . . . $SO_2$
Stickoxyde. . . . . . . . . . . NO, $NO_2$, $N_2O_3$

**III. Klasse**

toxophore Gruppe: CO;
auxotoxe Gruppe: Halogene oder Doppelbindung;
enthält:

Chloraceton . . . . . . . . . . $CH_3$—CO—$CH_2Cl$
Bromaceton . . . . . . . . . . $CH_3$—CO—$CH_2Br$
Brommethyläthylketon . . . . . $C_2H_5$—CO—$CH_2Br$
Chloracetophenon . . . . . . . . $C_6H_5$—CO—$CH_2Cl$
Chloressigsäureäthylester . . . . $ClCH_2$—COO—$C_2H_5$
Phosgen . . . . . . . . . . . . $COCl_2$
Acroleïn . . . . . . . . . . . . $CH_2$=CH—CHO

[1]) Jankowsky, Voina i Tecnica. — nn. 220—221, 1925, 23.

**IV. Klasse**

toxophore Gruppe: S; S=O; $S{<}^{O}_{O}$;
auxotoxe Gruppe: Halogene, Methyl usw.;
enthält:

| | |
|---|---|
| Perchlormethylmercaptan . . . . | $CCl_3$—S—Cl |
| Dichlordiäthylsulfid . . . . . . . | $ClCH_2$—$CH_2$—S—$CH_2$—$CH_2Cl$ |
| Dibromdiäthylsulfid . . . . . . . | $BrCH_2$—$CH_2$—S—$CH_2$—$CH_2Br$ |
| Sulfoxyde . . . . . . . . . . . . | $O{=}S{<}^{R}_{R}$ |
| Sulfone . . . . . . . . . . . . . | ${}^{O}_{O}{>}S{<}^{R}_{R}$ |
| Schwefelsäureester . . . . . . . | ${}^{O}_{O}{>}S{<}^{OR}_{OR}$ |

**V. Klasse**

toxophore Gruppe: —C—N; —N=C; —$NO_2$;
auxotoxe Gruppe: Halogene, Benzyl usw.;
enthält:

| | |
|---|---|
| Blausäure . . . . . . . . . . . . | HCN |
| Chlorcyan . . . . . . . . . . . . | CNCl |
| Brombenzylcyanid . . . . . . . | $C_6H_5$—$CH{<}^{CN}_{Br}$ |
| Chlorpikrin . . . . . . . . . . . | $CCl_3$—$NO_2$ |
| Tetrachlordinitroäthan . . . . . | $CCl_2$—$NO_2$ <br> \| <br> $CCl_2$—$NO_2$ |

**VI. Klasse**

toxophore Gruppe: —As=;
auxotoxe Gruppe: Methyl, Äthyl, Phenyl;
enthält:

| | |
|---|---|
| Methylarsindichlorid. . . . . . . | $CH_3AsCl_2$ |
| Äthylarsindichlorid . . . . . . . | $C_2G_5AsCl_2$ |
| Diphenylarsinchlorid. . . . . . . | $(C_6H_5)_2AsCl$ |
| Diphenylarsincyanid. . . . . . . | $(C_6H_5)_2AsCN$ |
| Chlorvinylarsindichlorid . . . . . | $ClCH{=}CHAsCl_2$ |
| Phenarsazinchlorid . . . . . . . | $NH(C_6H_5)_2AsCl$ |

*b) Einteilung nach Engel*

Eine andere chemische Einteilung der Kampfstoffe wurde kürzlich von Engel[1]) angegeben. Sie legt die chemische Zusammensetzung der

[1]) Engel, Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst. **23**, 321, 1928.

Substanzen zugrunde und folgt der Einteilung, die heute für die organischen Verbindungen gebräuchlich ist. Die Kampfstoffe sind nach dieser Einteilung in folgende Gruppen zusammengefaßt:

**1. Gruppe** — Halogenierte Ester:

Phosgen . . . . . . . . . . . . $Cl—CO—Cl$
Chlorameisensäure-monochlor-methylester . . . . . . . . . $Cl—COO \cdot CH_2Cl$
Chlorameisensäuretrichlormethyl-ester . . . . . . . . . . . . $Cl—COO \cdot CCl_3$
Bromessigsäureäthylester . . . . $CH_2Br—COO—C_2H_5$
Jodessigsäureäthylester . . . . . $CH_2J—COO \cdot C_2H_5$

**2. Gruppe** — Halogenierte Äther:

Dichlordimethyläther . . . . . . $ClCH_2—O—CH_2Cl$
Dibromdimethyläther . . . . . . $BrCH_2—O—CH_2Br$
Dichloräthylthioäther . . . . . . $ClCH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2Cl$

**3. Gruppe** — Halogenierte Ketone:

Chloraceton . . . . . . . . . . $ClCH_2—CO—CH_3$
Bromaceton . . . . . . . . . . $BrCH_2—CO—CH_3$
Brommethyläthylketon . . . . . $BrCH_2—CO—C_2H_5$
Chloracetophenon . . . . . . . . $ClCH_2—CO—C_6H_5$

**4. Gruppe** — Aromatische Halogenverbindungen:

Benzylchlorid . . . . . . . . . $C_6H_5—CH_2Cl$
Benzylbromid . . . . . . . . . $C_6H_5—CH_2Br$
Brombenzylcyanid . . . . . . . $C_6H_5—CH{<}^{Br}_{CN}$
Xylylbromid . . . . . . . . . . $C_6H_4—CH_3—CH_2Br$

**5. Gruppe** — Halogen-Nitroverbindungen:

Chlorpikrin . . . . . . . . . . . $CCl_3—NO_2$

**6. Gruppe** — Cyanverbindungen:

Blausäure . . . . . . . . . . . $HCN$
Chlorcyan . . . . . . . . . . . $CNCl$
Bromcyan . . . . . . . . . . . $CNBr$

**7. Gruppe** — Arsenverbindungen:

Methylarsindichlorid . . . . . . $CH_3AsCl_2$
Äthylarsindichlorid . . . . . . . $C_2H_5AsCl_2$
Diphenylarsinchlorid . . . . . . $(C_6H_5)_2AsCl$
Phenylarsindichlorid . . . . . . $C_6H_5AsCl_2$
Diphenylarsincyanid . . . . . . $(C_6H_5)_2AsCN$
Phenarsazinchlorid . . . . . . . $NH(C_6H_4)_2AsCl$
Chlorvinylarsindichlorid . . . . . $ClCH{=}CHAsCl_2$

Es erschien unzweckmäßig, die eine oder andere der Kampfstoffeinteilungen zu erweitern. In den Tabellen am Schluß dieser Abhandlung sind alle physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der wichtigsten Kampfstoffe zusammengestellt, auch die zeitliche Folge, in der die Substanzen im Kriege 1914—1918 angewandt wurden. Aus Gründen der leichteren Anordnung werden die Substanzen in diesem Werk nach einer Reihenfolge aufgeführt, welche die chemische Struktur und die Art der Bildung aus den Ausgangsprodukten zur Grundlage hat.

# Spezieller Teil

Erstes Kapitel

# Halogene

## 1. Chlor, $Cl_2$ (Mol.-Gew. = 70,9)

Das Chlor ist die einzige Substanz, die als einfaches Element Verwendung als Kampfstoff gefunden hat.

Seine erstickende Eigenschaft wurde Ende 1774 von seinem Entdecker Karl Wilhelm Scheele festgestellt.

Im Anfangsstadium des chemischen Krieges wurde es in großen Mengen bei Gasangriffen eingesetzt. Ursache hierfür waren die leichte Herstellbarkeit, niedrigen Kosten und nicht zuletzt sein hohes spezifisches Gewicht — eine notwendige Eigenschaft für ein Gas, welches mit dem Winde in das zu vergasende Gebiet vorgetrieben werden soll. Daher eignete sich Chlor speziell für Blasangriffe besser als andere Substanzen. In der Folgezeit verlor es einen großen Teil seiner Bedeutung als Kampfstoff, besonders als man einfache Schutzmittel fand und von dem Blasangriff zum Gaswerfen mit Geschossen überging. Trotzdem besitzt die Substanz auch heute noch ein erhöhtes Interesse insofern, als sie eine der wichtigsten Ausgangsstoffe für die Herstellung von Kampfstoffen ist.

Es dürfte zweckmäßig sein, sich bei diesem Element nicht bei den allgemein bekannten Herstellungsmethoden aufzuhalten, die in jedem anorganisch-chemischen Lehrbuch zu finden sind; es sollen vielmehr lediglich die physikalischen und chemischen Eigenschaften behandelt werden.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chlor ist ein gelbgrünliches Gas mit kratzendem charakteristischem Geruch.

Unter normalen Bedingungen (0° C und 760 mm Hg) wiegt 1 Liter Chlor 3,22 g[1]), seine Dichte, bezogen auf Luft, ist 2,49 (= 3,22 : 1,293). Infolge dieser hohen Dichte steigt eine Chlorwolke nicht in die Höhe,

---

[1]) Bei anderen Temperaturen und Drucken ändert sich das Gewicht eines Liters Chlor nach dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac. Das Gewicht $g$ von 1 Liter irgendeines Gases bei einer Temperatur $t$ und einem Druck $h$ berechnet sich — wenn der Wert $g_0$ für 0° C und 760 mm Hg bekannt ist — nach folgendem Ausdruck:

$$g = g_0 \cdot \frac{h \cdot 273}{760\,(273 + t)}.$$

sondern bleibt am Boden haften, bis sie von Luftströmungen mitgenommen wird oder sich durch Mischung mit der Luft verdünnt.

Chlor läßt sich leicht verflüssigen: bei gewöhnlicher Temperatur wird es bei einem Druck von 6 bis 8 Atm. flüssig, bei gewöhnlichem Druck durch Abkühlung auf — 40° C.

Die kritische Temperatur des Chlors, das ist die Temperatur, oberhalb der es auch durch keinen noch so hohen Druck verflüssigt werden kann, ist 146° C. Der kritische Druck, d. h. der Druck, der nötig ist, um Chlor bei der kritischen Temperatur zu verflüssigen, ist 93,5 Atm.

Flüssiges Chlor hat eine grüne, gewöhnlich leicht gelbliche Farbe und ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei — 33,6° C. Der Dampfdruck ist relativ hoch. Die Werte für den Dampfdruck von Chlor bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Temperatur °C | Dampfdruck Atm. | Temperatur °C | Dampfdruck Atm. |
|---|---|---|---|
| — 20 | 1,8 | 20 | 6,62 |
| — 10 | 2,63 | 30 | 8,75 |
| 0 | 3,66 | 40 | 11,5 |
| 10 | 4,95 | 100 | 41,7 |

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei Zimmertemperatur (20° C) der Druck in einer Chlorbombe mit flüssigem Chlor 6,62 Atm. beträgt.

Flüssiges Chlor hat einen hohen Ausdehnungskoeffizienten: bei 0° C 0,00187, bei 20° C 0,00212, bei 50° C 0,00259. Hieraus folgt, daß 1 kg flüssiges Chlor bei — 35° C 641,5 cm³ Raum einnimmt, dagegen bei 60° C ein Volumen von 782 cm³ hat; mithin einen Volumenzuwachs von 21,9% erfährt.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors bei verschiedenen Temperaturen beträgt:

| Temperatur °C | Spezifisches Gewicht | Temperatur °C | Spezifisches Gewicht |
|---|---|---|---|
| — 35 | 1,5589 | 30 | 1,3799 |
| 0 | 1,4685 | 60 | 1,2789 |
| 20 | 1,4108 | | |

Ein Liter flüssiges Chlor bei 0° C und 760 mm liefert 463,8 Liter gasförmiges Chlor. Die Verdampfungswärme des flüssigen Chlors bei 0° C ist 62,7 cal.

Chlor gefriert, auf — 102° C abgekühlt, zu einer kristallinen Masse von gelber Farbe.

Chlor ist in Wasser löslich. Ein Volumen Wasser absorbiert bei 10° C etwa 2,7 Volumina Chlor (8,18 g in einem Liter Wasser); es bildet sich eine

gelbgrünliche Flüssigkeit (Chlorwasser). Bei der Abkühlung dieser Lösung auf — 8° C scheidet sich ein kristallines Hydrat von folgender Zusammensetzung aus:

$$Cl_2 \cdot 8\,H_2O,$$

das aber beim Erwärmen wieder zerfällt.

Chlor löst sich auch leicht in Tetrachlorkohlenstoff (bei 13° C 10 Gew.-%)[1]), ferner in Sulfurylchlorid, Tetra- und Pentachloräthan.

Chemisch ist Chlor eines der aktivsten Elemente; es verbindet sich direkt mit fast allen einfachen Körpern. Es verbindet sich unter dem Einfluß des Lichtes und der Wärme mit Wasserstoff, es reagiert energisch mit den meisten Metalloiden unter Bildung der entsprechenden Chloride. Unter diesen interessiert die Kampfstoffchemie das Arsentrichlorid, das bei der Herstellung des Chlorvinylarsins (Verfahren nach Perkin), des Diphenylarsinchlorids (Verfahren nach Michaelis) und des Schwefelchlorürs, welches bei der Herstellung des Dichlordiäthylsulfids verwandt wird (Verfahren nach Guthrie).

Chlor verbindet sich außerdem mit fast allen Metallen. Kalium entzündet sich in einer Chloratmosphäre schon in der Kälte. Quecksilber verbindet sich mit ihm bei gewöhnlicher Temperatur. Auf die anderen Metalle ist vollkommen trockenes Chlor ohne Wirkung. Dagegen reagiert es lebhaft in Gegenwart von Feuchtigkeit oder bei Erwärmung mit Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Zinn, besonders wenn diese Metalle fein verteilt sind, nur langsam dagegen mit Silber, Gold, Platin. Unter den Verbindungen des Chlors mit den Metallen ist das Aluminiumchlorid wichtig wegen seiner Verwendung in Industrie und Laboratorium bei der Synthese vieler für Kriegszwecke nötigen Substanzen, wie Chloracetophenon, Chlorvinylarsin usw.

Chlor vereinigt sich auch direkt mit einigen Verbindungen. So verbindet es sich mit Schwefeldioxyd und Kohlenmonoxyd zu Sulfurylchlorid und Phosgen, welch letzteres ausgedehnt Verwendung als Kampfstoff gefunden hat.

Analoge Additionsreaktionen finden statt mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. So bildet es mit Äthylen das Äthylenchlorid:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2.$$

Es ist jedoch zu bemerken, daß diese Reaktionen des Chlors ziemlich selten sind, meist reagiert es in anderer Weise. Mit den binären Wasserstoffverbindungen reagiert Chlor, indem es sich mit dem Wasserstoff verbindet und das andere Element frei macht, z. B. verdrängt es das Brom bzw. das Jod in Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff.

Es zersetzt auch Wasser, wobei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird:

$$Cl_2 + HOH = 2\,HCl + O.$$

---

[1]) Perkin, J. Ch. Soc. **65**, 20, 1894.

Diese Reaktion ist reversibel und führt zu einem Gleichgewichtszustand, der unter dem Einfluß des Lichtes schon bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wird. Unter diesen Bedingungen erfolgt der Zerfall sehr langsam, verläuft jedoch in Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen fast momentan.

Chlor reagiert in gleicher Weise auch mit einer großen Zahl von Metalloxyden, indem es Metallchloride bildet und den Sauerstoff austreibt.

In Gegenwart von gelösten Metalloxyden im Wasser entweicht der Sauerstoff nicht, sondern vereinigt sich mit dem Chlor und bildet Salze der Sauerstoffsäuren des Chlors (Hypochloride und Chlorate).

Wenn man Chlor durch eine verdünnte, kalte Alkalilauge perlen läßt, bildet sich Chlorid und Hypochlorid. So zum Beispiel mit Natronlauge

$$Cl_2 + 2\,NaOH = NaClO + NaCl + H_2O.$$

Diese Mischung heißt Eau de Labarraque, die entsprechende mit Kalium heißt Eau de Javelle. Mit Calcium erhält man dagegen eine Verbindung, der die Formel

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl}$$

zukommt. Es ist dies der gewöhnliche Chlorkalk, eine sehr instabile Verbindung mit oxydierenden und chlorierenden Eigenschaften. Infolge dieser Eigenschaft wurde der Chlorkalk während des Krieges als Desinfektionsmittel und im besonderen zur Unschädlichmachung des Dichlordiäthylsulfids (s. S. 162) angewandt.

Chlor ruft bereits in einer Konzentration von 15,1 Teilen in einer Million Teilen Luft Hustenreiz hervor[1]). Die Unerträglichkeitsgrenze, die

[1]) Allgemein sind drei verschiedene Arten gebräuchlich, um die Konzentration von Gas oder Dampf in der Luft auszudrücken: in Volumprozenten, in Volumteilen, in Gewicht pro Luftvolumen (mg/m$^3$).

Bei Kampfstoffen verwendet man hauptsächlich Volumteile, also Teile pro Tausend, pro Zehntausend, pro Million. Zweifellos ist diese Methode in vielen Fällen sehr bequem, aber sie verschafft eine genaue Vergleichsbasis z. B. in Hinblick auf die Giftigkeit der Substanzen nur dann, wenn diese ungefähr gleiches Molekulargewicht haben.

Praktischer ist hingegen der Ausdruck der Konzentration in Gewicht der Substanz pro Einheit des Luftvolumens, gewöhnlich mg pro m$^3$.

Um den Wert in mg einer Substanz pro m$^3$ Luft in Teile pro Million (T. p. M.) umzuwandeln, benutzt man folgende Formel:

$$\frac{\text{mg/m}^3 \cdot 22{,}4}{M} = (\text{T. p. M.})$$

($M$ = Molekulargewicht).

Um den Wert von T. p. M. in mg/m$^3$ umzuwandeln, benutzt man die Formel:

$$\frac{(\text{T. p. M.}) \cdot M}{22{,}4} = \text{mg/m}^3.$$

In der Tabelle 1 am Schluß des Buches sind die Konzentrationswerte von Teilen pro Million in mg pro Liter umgerechnet angegeben.

kleinste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens eine Minute ertragen kann, ist 100 mg/m³ [Müller[1])]. Das Habersche Tödlichkeitsprodukt liegt bei 7500. Man bezeichnet hierbei als Tödlichkeitsprodukt das Produkt aus der Konzentration $c$ eines Kampfstoffes in der Luft eines Versuchsraumes (mg/m³) und der kleinsten Aufenthaltszeit $t$ (in Minuten), nach der bei dauernder Atmung an einem Versuchstier eine tödliche Schädigung auftritt.

**Nachweis.** Die Anwesenheit von Chlor wird wegen seines charakteristischen stechenden Geruchs am einfachsten mit Hilfe des Geruchssinns festgestellt. Nach den Versuchen von Smolczyk[2]) kann Chlor noch in Verdünnungen von 5 Teilen pro Million am Geruch erkannt werden.

Zum Nachweis des Chlors auf chemischem Wege dient eine der folgenden Reaktionen.

**Die Entfärbung einer Indigolösung.** Man läßt ein chlorhaltiges Gasgemisch durch eine Indigolösung perlen. In dem Maße, wie das Chlor das Indigo zu Isatin oxydiert, wird die blaue Lösung entfärbt.

Die Reaktion wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder Schwefelsäure empfindlicher.

**Nachweis mit Kaliumjodid.** Chlor wird ferner nachgewiesen unter Benutzung seiner Fähigkeit, Jod aus Jodkalium auszutreiben.

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2.$$

Das Auftreten von Jod erkennt man an der rosavioletten Färbung, die es Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erteilt, oder an der Blaufärbung von Stärke. Die letzte Reaktion wird den Bedürfnissen der Praxis durch Verwendung von Jodstärkepapier angepaßt[3]).

Setzt man das Papier auch nur kurze Zeit dem Chlor aus, so tritt eine blaue Färbung auf, die je nach der Konzentration des Chlor mehr oder weniger intensiv ist. Nach Untersuchungen von Smolczyk[4]) ruft ein Chlorgehalt von 0,014 mg im Liter Luft den Farbumschlag des Jodstärkepapiers innerhalb 3 bis 5 Sekunden hervor.

---

[1]) U. Müller, Die Chemische Waffe, S. 57. Berlin 1932.

[2]) Smolczyk, Die Gasmaske, S. 27. 1930.

[3]) Herstellung des Papiers. Man kocht 1 Teil Stärke mit 100 Teilen Wasser und filtriert; zum Filtrat fügt man 5 Teile Kaliumjodid und taucht dann Filtrierpapierstreifen hinein. Dann läßt man die Streifen an der Luft trocknen und bewahrt sie in einem geschlossenen Gefäß auf. Die Haltbarkeit des Jodstärkepapiers ändert sich je nach Art der Herstellung und Aufbewahrung. Wenn man das Papier nach den Anweisungen von Storm (J. Ind. Eng. Ch. **1**, 802, 1909 oder Ch. Zentr. 1910, I, S. 1806) herstellt und in geschlossenen Gefäßen aus dunkelm Glas aufbewahrt, kann es bis 8 Jahre haltbar sein.

[4]) Smolczyk, Die Gasmaske, S. 29. 1930.

**Anilinmethode.** Chlor wird mit einer Lösung Anilinchlorhydrat in Berührung gebracht, wobei es eine weinrote Färbung hervorbringt, die später in Blau übergeht[1]). Man stellt die Anilinchlorhydratlösung her, indem man 2 $cm^3$ Anilin in 8 $cm^3$ Salzsäure löst und mit 40 $cm^3$ Wasser verdünnt.

**Flammenmethode.** Dieser Nachweis beruht auf der von Beilstein[2]) angegebenen Reaktion, nach welcher Chlor, wenn es unter einen in einer Spiritusflamme aufgehängten Kupferschwamm gebracht wird, flüchtiges Kupferchlorid bildet, das die Flamme hellgrün färbt.

Der Apparat, der gewöhnlich für diesen Zweck verwandt wird, besteht aus einem gewöhnlichen Alkohol- oder Gasbrenner, in dessen Flamme eine kleine Kupferspirale angebracht ist. Das zu untersuchende Gasgemisch wird bei der Prüfung unterhalb der Spirale in die Flamme eingeführt. Bei Anwesenheit von Chlor beobachtet man eine Veränderung der Flammenfarbe von Blauviolett zu hellem Grüngelb. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist 1 : 20000[3]). Diese Reaktion tritt auch bei Gegenwart von Brom und Jod auf, jedoch nicht immer bei Gegenwart von Verbindungen, die Halogenatome im Molekül enthalten. Die Empfindlichkeit hängt in diesen Fällen nur von der Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Halogens ab.

**Reaktionen mit Chlorwasser.** Chlor kann in Gasgemischen auch nachgewiesen werden, indem man das Gas bei der Prüfung durch Wasser perlen läßt. Bei dieser Methode bildet sich Chlorwasser, in dem sich die Anwesenheit des Chlors nachweisen läßt: entweder mit Silbernitrat: Bildung eines weißen Niederschlages von Silberchlorid

$$3\,Cl_2 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgCl + AgClO_3 + 6\,HNO_3\,,$$

oder mit metallischem Quecksilber: Bildung eines grauen Niederschlags von Quecksilber-1-chlorid

$$Hg_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2.$$

Die letzte Reaktion erlaubt auch das Chlor in Gegenwart von Salzsäure oder Phosgen nachzuweisen, da diese Substanzen nicht mit dem Quecksilber reagieren.

**Quantitative Bestimmung.** Die quantitative Bestimmung des Chlors kann maßanalytisch und gravimetrisch ausgeführt werden.

**Maßanalytische Methode (Bunsen).** Die Methode beruht auf der Bestimmung der Jodmenge, die bei der Einwirkung von Chlor auf Jodkaliumlösung frei gemacht wird.

---

[1]) Ganassini, Boll. Chim. Farm. **43**, 153.
[2]) Beilstein, Ber. **5**, 620, 1872.
[3]) Lamb, J. Am. Ch. Soc. **42**, 78, 1920.

Um die Analyse einer Gasprobe auszuführen, ist es ratsam, für den Fall, daß die Konzentration des Chlors nicht sehr hoch ist, die Gasmischung mit Hilfe einer Pumpe durch eine wässerige Kaliumjodidlösung[1]) zu saugen, und eine gewöhnliche Kochflasche zu benutzen, die so groß ist, daß eine vollkommene Reaktion des Chlors mit dem Kaliumjodid sichergestellt wird. Wenn jedoch die Mischung bei der Prüfung einen hohen Prozentsatz Chlor enthält, ist es vorzuziehen, die Probe in einem Glaskolben von bekanntem Volumen zu untersuchen, der einen Hahn besitzt und vorher luftleer gepumpt wird. Nach Einlassen des Gasgemisches bringt man in den Kolben Jodkaliumlösung ein und läßt ihn stehen. Bei diesem Versuch macht ein Äquivalent Chlor ein Äquivalent Jod frei, das in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt. Dann bestimmt man das Jod in der Lösung mit Natriumthiosulfat

$$1\,\text{cm}^3\ Na_2S_2O_3\ n/10 = 0{,}00354\ \text{g Cl}$$
$$= 1{,}1228\ \text{g Cl-Gas bei } 20^0 \text{ und } 760\,\text{mm}.$$

**Gravimetrische Methode**[2]). Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Menge Schwefelsäure, die sich durch Einwirkung des Chlors auf Natriumthiosulfat bildet.

Zur Durchführung der Analyse nimmt man eine abgemessene Menge der Flüssigkeit, in der das Chlor bestimmt werden soll, die in diesem Falle vollkommen frei von Schwefelsäure sein muß, und versetzt sie mit einem leichten Überschuß von Natriumthiosulfat. Dann erwärmt man das Ganze kurze Zeit in einem geschlossenen Gefäß mit eingeschliffenem Stöpsel. Der Geruch des Chlors verschwindet dabei vollkommen. Dann fügt man einen kleinen Überschuß Salzsäure hinzu und erhitzt bis zum Sieden, um den Zerfall des Thiosulfats zu beschleunigen. Man filtriert und fällt in dem Filtrat die Schwefelsäure wie üblich mit Bariumchlorid.

Für eine schnelle Bestimmung des Prozentgehalts der Luft an Chlor und Kohlendioxyd ist folgende Methode anzugeben[3]). Man füllt zwei Büretten von 100 cm³ mit der Gasmischung. In der einen fixiert man das Chlor mit einer Jodkaliumlösung und bestimmt das freie Jod mit Hilfe einer n/10 Lösung von Natriumthiosulfat. In der zweiten Bürette läßt man das Chlor und das Kohlendioxyd von Natronlauge absorbieren. Die Differenz der Volumenverringerungen in den beiden Büretten gibt das Volumen des Kohlendioxyds. Das zurückbleibende Gasgemisch be-

---

[1]) Zur Herstellung dieser Lösung löst man ein Gewichtsteil jodatfreies Kaliumjodid in 10 Teilen Wasser. Die Lösung muß farblos sein und darf sich nicht plötzlich braun färben, wenn man wenige Tropfen verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hinzufügt.

[2]) Wicke, Ann. **99**, 99, 1856.

[3]) Offerhaus, Z. angew. Ch. **16**, 1033, 1903.

steht aus Luft und kann nach den gewöhnlichen gasanalytischen Methoden weiter untersucht werden. Über Nachweis von Chlor in Gegenwart von Phosgen s. S. 61.

## 2. Brom, $Br_2$ (Mol.-Gew. = 159,84)

Dieses Element hat im Kriege von 1914—1918 eine sehr begrenzte Verwendung als Kampfstoff gefunden. Es wurde in Einzelfällen mit Chlor zusammen eingesetzt, um die Seßhaftigkeit und Giftigkeit zu erhöhen.

Nach einigen Autoren[1]) wurde es auch allein eingesetzt und war dann in besonderen Flaschen abgefüllt.

Das Brom wurde von Balard im Jahre 1826 in der Mutterlauge entdeckt. Später wurde es aus der Asche von Algen extrahiert. Heute wird es fast ausschließlich aus Staßfurter Salzen und Salinenmutterlauge hergestellt.

**Darstellung.** Die wichtigsten Herstellungsmethoden für dieses Element seien kurz angegeben.

Im Laboratorium wird Brom dargestellt, indem man Natriumbromid mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt.

$$2\,NaBr + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = MnSO_4 + NaHSO_4 + 2\,H_2O + Br_2.$$

Im allgemeinen zieht man es vor, das Brom des Handels zu reinigen. Zu diesem Zwecke[2]) wäscht man das Brom zuerst wiederholt mit Wasser, dann löst man es in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid und treibt es aus dieser mit viel Wasser aus. Das so erhaltene Brom ist frei von Chlor und wird über Calciumbromid und Calciumoxyd und schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann im Kohlendioxydstrom destilliert.

**Industrielle Herstellung.** Die Bromindustrie hat in den letzten Jahren einen beachtlichen Aufschwung erhalten durch die Ausnutzung der Mutterlauge der Staßfurter Salzwerke in Deutschland und der Salinenmutterlauge in Amerika. Die in Deutschland angewandte Methode (Pfeifferscher Prozeß) verläuft wie folgt:

Die bei der Salzfabrikation entstehende Mutterlauge, in der sich das Brom in Form von Bromid befindet, läßt man in feinen Tropfen in einem Turm herabrieseln, der mit Stücken eines gesinterten Materials gefüllt ist, während unten ein Strom von Chlor und Wasserdampf eingeleitet wird. Auf diese Weise wird das Brom ausgetrieben und sammelt sich auf dem Boden des Turms. Von dort wird es dann in einen anderen Behälter übergeführt, wo es einer Destillation mit überhitztem Dampf unterworfen wird. Man erhält so bei der ersten Bearbeitung rohes Brom, das

---

[1]) Chlopin, Grundlagen des Gasschutzes. Auszug aus der Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst., 1927 und 1928.

[2]) B. Brauner, Monatsh. f. Ch. **10**, 411, 1889.

durch Chlor, Jod und andere Substanzen verunreinigt ist. Es wird schließlich durch Behandeln mit Eisenschnitzeln und Natriumbromid gereinigt und dann destilliert.

In Amerika wird das Brom gewonnen, indem man die Salinenmutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann zu der vorher konzentrierten Lösung Braunstein und Schwefelsäure gießt. Nachher wird die Mischung der Destillation unterworfen, wobei sich Brom zusammen mit Wasser und wenig Bromchlorid abscheidet.

Nach einem neueren amerikanischen Patent der „Dow Chemical Co." wird das Brom durch Elektrolyse der Mutterlauge gewonnen. Bei diesem Verfahren wird naszierendes Chlor frei und treibt das Brom aus, welches mittels warmen Luftstroms gewonnen wird.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Brom ist eine schwere Flüssigkeit von dunkelroter Farbe und beißendem widerwärtigem Geruch, eine Eigenschaft, der es seinen Namen verdankt.

Es siedet bei 59° C, sein spez. Gew. ist 3,18. Auch der rotbraune Dampf hat ein sehr hohes spez. Gew. (etwa 5,5mal höher als Luft).

Den Dampfdruck des Broms als Funktion der Temperatur gibt die folgende Tabelle (Landolt):

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0,13 | 62 | 30,6 | 378 |
| 4 | 77,3 | 45,6 | 487 |
| 20,6 | 172 | 59,5 | 768 |

Aus der Tabelle geht hervor, daß Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur einen hohen Dampfdruck hat.

Es gefriert bei — 7,3° C und bildet eine kristalline Masse von bleigrauer Farbe und metallischen Reflexen. Bei 0° C bildet es mit Wasser ein rotes kristallines Hydrat von der Formel $Br_2 \cdot 10 H_2O$, das, auf 15° C erwärmt, wieder in Brom und Wasser zerfällt.

Es ist wenig löslich in Wasser. Die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen ist in der folgenden Tabelle angegeben (Dancer):

| Temperatur °C | Teile Brom in 100 Teilen Bromwasser | Temperatur °C | Teile Brom in 100 Teilen Bromwasser |
|---|---|---|---|
| 5 | 3,600 | 20 | 3,208 |
| 10 | 3,327 | 25 | 3,167 |
| 15 | 3,226 | 30 | 3,126 |

Die gesättigte Lösung von Brom in Wasser ist gelb gefärbt und hat ebenso wie das Brom selbst einen sauren, scharfen Geschmack. An der Luft gibt sie, besonders beim Erwärmen, das Brom ab, ohne dabei sauer zu reagieren. Im Sonnenlicht bildet sich dagegen Bromwasserstoff.

Brom ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen zerfallen jedoch schnell. Sehr leicht löst es sich in wässeriger Lösung von Bromwasserstoff, Kaliumbromid und Salzsäure. Die letztere löst in konzentrierter Form bis 13% Brom.

Die Verdampfungswärme des Broms bei 58° C ist 45,6 cal. Die chemischen Eigenschaften des Broms sind analog denen des Chlors, es ist jedoch weniger aggressiv. So z. B. genügt es nicht, das Brom dem Licht auszusetzen, um es mit Wasserstoff reagieren zu lassen, vielmehr muß man noch erwärmen.

Mit Alkalien reagiert es in analoger Weise wie Chlor.

Mit den Metalloiden der vierten und fünften Gruppe reagiert es sehr energisch bis zur Entflammung.

Trockenes Brom reagiert nicht oder nur teilweise mit den gewöhnlichen Metallen; Aluminium wird jedoch stark angegriffen. Magnesium gilt als das widerstandsfähigste Metall. Quecksilber reagiert direkt mit Brom und bildet unlösliches Quecksilber-l-bromid. Die Gegenwart von Feuchtigkeit verstärkt in allen Fällen die angreifende Wirkung dieses Elementes auf Metalle.

Das Brom des Handels enthält gewöhnlich als Verunreinigung Chlor, Jod und viele Bromderivate organischer Verbindungen. Es wirkt stark giftig auf den tierischen Organismus und reizt die Augen. Die tödliche Dosis ist 3,5 mg pro Liter Luft (Lehmann).

**Nachweis.** Brom kann nachgewiesen werden durch die blauviolette Färbung, die es auf mit Schiffschem Reagens getränktem Papier hervorruft. Das Papier wird hergestellt, indem man einen dünnen Streifen Filtrierpapier in einer wässerigen Lösung von Fuchsin von 0,25 ‰ eintaucht, die mit Schwefeldioxyd entfärbt wurde, und dann trocknet.

Das Vorhandensein von Bromdampf kann ferner auch nachgewiesen werden, indem man die Gasmischung bei der Prüfung durch Wasser perlen läßt, und die erhaltene Lösung einer der folgenden Proben unterwirft:

Man setzt Kaliumjodidlösung zu und weist das ausgetriebene Jod mit Stärke nach.

Man setzt Phenollösung zu, die in Gegenwart von Brom einen weißen, leicht gelblichen flockigen Niederschlag von Tribromphenol von der Formel $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ gibt (Schmelzpunkt 93 bis 94° C). Wenn das Brom im Überschuß ist, bildet sich statt dessen ein kristalliner weißgelber Niederschlag von Tribromphenolbromid [Sdp. 132 bis 134° C[1])].

---

[1]) Kobert, Compendio di tossicologica pratica, S. 146. Mailand 1915; Benedikt, Ann. **199**, 127, 1879.

Brom läßt sich schließlich nachweisen durch die Rotfärbung von Fluoresceïn unter Bildung von Tetrabromfluoresceïn oder Eosin.

**Quantitative Bestimmung.** Zur quantitativen Bestimmung des in Luft vorhandenen Broms läßt man eine bestimmte Menge des Gasgemisches bei der Prüfung durch 15 bis 20 $cm^3$ einer frischen 10%igen Kaliumjodidlösung strömen. Bei diesem Versuch macht ein Äquivalent Brom ein Äquivalent Jod frei, das mit einer eingestellten Lösung von Natriumthiosulfat nach der oben für Chlor angegebenen Methode bestimmt wird:

$$1\ cm^3\ Na_2S_2O_3\ n/10 \rightarrow 0{,}00799\ g\ Br.$$

## Zweites Kapitel

# Phosgen

$COCl_2$ (Mol.-Gew. = 98,9)

Phosgen wurde 1812 von Davy[1]) erhalten, indem er eine Mischung von Chlor und Kohlenoxyd der Wirkung des Sonnenlichtes aussetzte.

$$CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Außer bei Sonnenstrahlung geht diese Reaktion auch in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie Platinschwamm, Pflanzenkohle, Tierkohle[2]) usw. Phosgen wurde als Kampfstoff zum ersten Male im Dezember 1915 verwandt. Es wurde dann während des ganzen Krieges entweder allein oder in Mischungen mit Chlor für die Gaswerfer gebraucht. Zum Verschießen in Geschossen wurde es entweder mit Metallchloriden, wie Zinntetrachlorid, oder mit anderen Kampfstoffen, wie Chlorpikrin, Diphosgen, Diphenylarsinchlorid usw.[3]), gemischt.

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium kann Phosgen leicht dargestellt werden durch Behandlung von Chloroform mit einer Chlorsäuremischung[4]):

$$2\,CHCl_3 + 3\,O = 2\,COCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Das mit dieser Methode erhaltene Phosgen ist mit Chlor und Chloroform (etwa 5%) verunreinigt.

Allgemein eingeführt ist für die Darstellung im Laboratorium einmal die Methode nach Erdmann, die auf der Reaktion zwischen rauchender Schwefelsäure und Tetrachlorkohlenstoff beruht, dann aber das Verfahren der Synthese aus Kohlenmonoxyd und Chlor in Gegenwart von aktiver Kohle.

**Darstellung mit rauchender Schwefelsäure und Tetrachlorkohlenstoff[5]).** In einem Kolben *A* von etwa 300 $cm^3$ Inhalt mit dreifach durchbohrtem

---

[1]) Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. **102**, 144, 1812.

[2]) Paternò, Gazz. Ch. It. **8**, 233, 1878; **50**, 30, 1920.

[3]) Mameli, Chimica Tossicologica, S. 527. Turin 1927.

[4]) Emmerling, Ber. **2**, 547, 1869.

[5]) H. Erdmann, Ber. **26**, 1993, 1893. Diese Methode wird im „Serviciul de oparare contra gazelor“ in Rumänien verwendet; Antigaz **7**, 9, 1927.

Stopfen (s. Abb. 1), welcher einen Tropftrichter *B*, ein Thermometer und einen Rückflußkühler trägt, werden 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gebracht. In den Tropftrichter kommen 120 cm³ rauchende Schwefelsäure mit 80% Schwefeltrioxyd. Man erwärmt den Kolben *A* leicht und läßt dann tropfenweise aus dem Tropftrichter die rauchende Schwefelsäure zulaufen, die beim Zusammentreffen mit dem Tetrachlorkohlenstoff nach der Beziehung

$$SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + SO_2Cl_2$$

reagiert.

Das sich bildende Phosgen wird zuerst durch die Waschflasche *C* geleitet, die konzentrierte Schwefelsäure enthält, um die Dämpfe von Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid zurückzuhalten; dann durchstreicht es zwei Kondensationsgefäße *D* und *E*, die außen mit einer Kältemischung aus Eis und Calciumchlorid gekühlt werden. Wenn alle Schwefelsäure hinzugefügt ist, erwärmt man den Kolben stärker, etwa 5 Minuten lang, um alles Phosgen auszutreiben.

Man erhält so ein Phosgen, das durch Tetrachlorkohlenstoff und Sulfurylchlorid verunreinigt ist. Nach Popescu[1]) kann man es reinigen, indem man zuerst bis zum Siedepunkt (+ 8° C) erwärmt und nachher die Dämpfe in einem stark gekühlten Kondensationsgefäß kondensieren läßt, nachdem sie vorher mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure gereinigt worden sind.

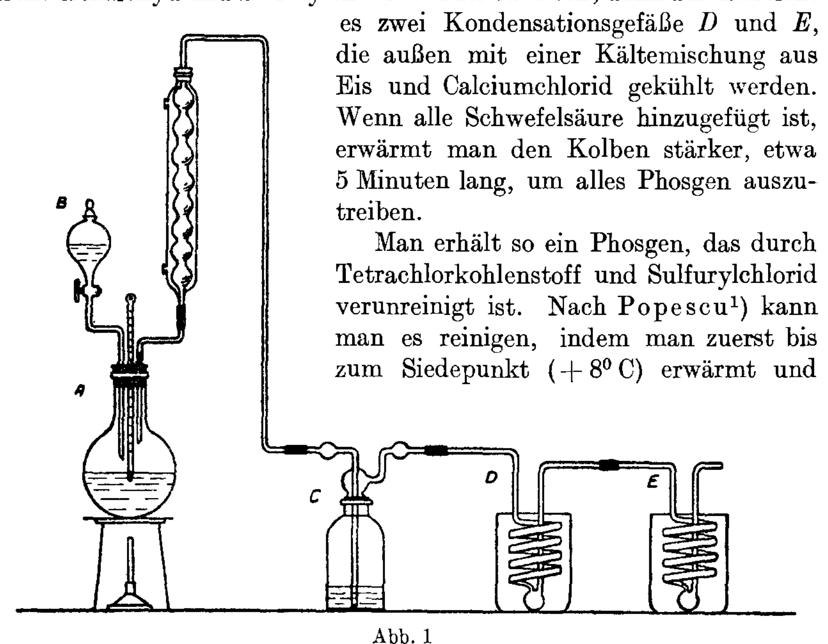


Abb. 1

**Darstellung durch Synthese aus Chlor und Kohlenoxyd.** Man nimmt einen Behälter mit weitem Hals *A* (s. Abb. 2) und dreifach durchbohrtem Stopfen. Durch zwei dieser Bohrungen führen Glasrohre *B* und *C*, die bis auf den Boden des Behälters reichen, während durch die dritte

[1]) Popescu, Antigaz 7, 11, 1927.

Bohrung ein Glasrohr führt, das mit einem mit gekörnter aktiver Kohle gefüllten Kühler verbunden ist.

Mit seinem anderen Ende ist dieser Kühler mit zwei Vorlagen *E* und *F* verbunden, die außen mit Kältemischungen aus Eis und Chlorcalcium gekühlt sind. Das Kohlenoxyd kommt aus einem Gasometer und streicht durch die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche *L*. Dann strömt es durch das Rohr *B* in den Behälter *A*, wo es sich mit dem aus dem anderen Rohr *C* kommenden Chlor mischt. Das Chlor läßt man mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 Blasen pro Sekunde und das Kohlenoxyd mit einer Geschwindigkeit von 8 bis 9 Blasen pro Sekunde einströmen. Beim Durchtritt der beiden Gase erwärmt sich die Kohle. Deshalb ist es nötig, das Wasser im Kühler laufen zu lassen. Das sich bildende Phosgen kondensiert sich in zwei Kühlschlangen, die außen mit Kältemischungen gekühlt werden.

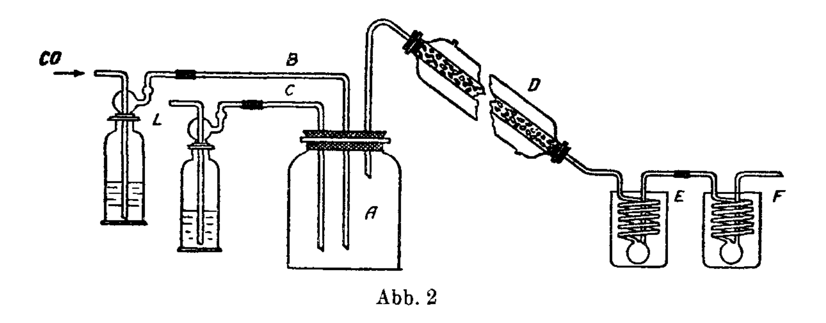



Abb. 2

**Industrielle Herstellung.** Während der ersten Jahre des Krieges von 1914—1918 wurde das Phosgen in Italien und Frankreich nach der Methode von Schüttzenberger[1]), die von Grignard[2]) modifiziert wurde, aus Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure hergestellt. Diese Methode bedingt, obwohl sie eine große Ausbeute an Phosgen (etwa 90% der theoretischen) zu erreichen gestattet, einen großen Verbrauch an Chlor. Deshalb verließ man sie später und ersetzte sie durch die Synthese aus Kohlenoxyd und Chlor, die schon im ersten Kriegsjahre in Deutschland angewandt wurde. Die Synthese zwischen Kohlenoxyd und Chlor wurde bis vor einigen Jahren ausschließlich in Gegenwart von Tierkohle (aus Knochen) ausgeführt, die zuerst mit heißer Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet wurde. Neuere Versuche haben jedoch eine größere katalytische Aktivität der Pflanzenkohle ergeben, die aus Birkenholz, Lindenholz, Kokosnuß usw. hergestellt wird.

---

[1]) Schüttzenberger, Bull. Soc. Chim. **12**, 198, 1869.
[2]) Grignard, C. R. **169**, 17, 1919.

Für die industrielle Herstellung des Phosgens dürfte heute das synthetische Verfahren das am weitesten verbreitete sein.

Die Herstellung des in diesem Prozeß verwandten Chlors bietet keine besonderen Schwierigkeiten, nur ist es nötig, möglichst trockenes Chlor zu benutzen, um die Bildung von Salzsäure während der Synthese zu verhindern. Besondere Aufmerksamkeit erfordert hingegen die Herstellung des Kohlenoxyds. Der günstigste Prozeß beruht auf der Reduktion des Kohlendioxyds, das durch Verbrennung von Koks erhalten wird, wie folgt:

In einem besonderen Ofen wird Koks verbrannt. Das sich bildende Kohlendioxyd wird zuerst durch Waschen mit Wasser gereinigt und durchströmt eine Reihe von Rohren, welche mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gefüllt sind.

Das Kohlendioxyd reagiert beim Zusammentreffen mit dieser Lösung und bildet Kaliumbicarbonat nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,KHCO_3.$$

Die so erhaltene Lösung wird in einen Kessel gepumpt und unter Luftabschluß erhitzt. Das vorher absorbierte und in dieser Weise in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd läßt man dann[1]) durch konzentrierte Schwefelsäure perlen. Es bleibt nur Kohlendioxyd zurück, das durch Überleiten über glühenden Koks zu Kohlenoxyd reduziert wird. Um zu verhindern, daß der Koks beim Fortgang der Reaktion sich auf eine Temperatur abkühlt, bei der die Reaktion nicht oder nur unvollständig und sehr langsam stattfinden würde, mengt man dem Kohlendioxyd eine bestimmte Menge Sauerstoff bei.

Man erhält so Kohlenoxyd, das mit Kohlendioxyd verunreinigt ist. Das letztere wird durch Absorption in Natronlauge entfernt.

$$CO_2 + 2\,NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Nach dem Trocknen ist dann das Kohlenoxyd fertig für die Synthese.

Das Schema einer Anlage für die synthetische Herstellung von Phosgen zeigt Abb. 3. Das Kohlenoxyd und das Chlor werden zuerst in einen Mischer *A* eingeleitet, der die Mischungsverhältnisse für den folgenden synthetischen Prozeß richtig einstellt. Diese Mischer bestehen aus einfachen zylindrischen Bleirohren, die mit durchbohrten Diaphragmen versehen sind. Die Gase treten tangential an einer der Seiten durch zwei verschiedene Rohre *x* und *y* ein und mischen sich, wenn sie durch die Löcher strömen. Sind sie auf der den Einlaß gegenüberliegenden Seite angekommen, so werden sie direkt in die Katalysatorkammer geleitet. Die Katalysatorkammern können in verschiedener Weise konstruiert sein. Gewöhnlich bestehen sie aus Bleirohren von 5 bis 6 m Höhe und 1 m

[1]) Nachdem der Wasserdampf durch Abkühlen entfernt worden ist.

Durchmesser, die mit aktiver Kohle gefüllt sind. Das Gas tritt am Boden der Kammer mit einer Temperatur von 20° C ein. Da die Reaktion zwischen dem Kohlenoxyd und dem Chlor unter Entwicklung einer bedeutenden Wärmemenge abläuft, muß die Temperatur durch Kühlung von außen niedrig gehalten werden. Die günstigste Temperatur ist 125° C, sie soll 150° C nicht übersteigen[1]).

Das Gasgemisch mit dem gebildeten Phosgen strömt durch den Kühler *D*, wo sich der größte Teil kondensiert und in dem Behälter *F* sammelt.

Der nicht kondensierte Teil tritt am Boden des Absorptionsturmes *G* ein, in dem von oben ein feiner Regen von Tetrachloräthan herabrieselt,

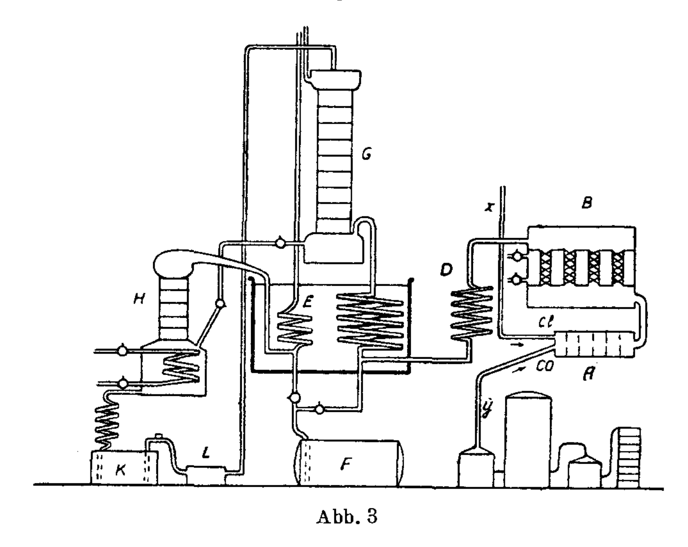



Abb. 3

der das Phosgen löst. Die erhaltene Lösung fließt in den Destillationsapparat *H*, wo das Phosgen durch Erwärmen zurückgewonnen wird. Das Phosgen wird im Kühler *E* kondensiert und in dem Behälter *F* gesammelt, während das von dem Phosgen befreite Tetrachloräthan sich in *K* sammelt und mit Hilfe der Pumpe *L* von neuem oben in den Turm *G* gehoben wird. Das so erhaltene Phosgen enthält etwa 1,5 bis 2% freies Chlor und Spuren von Kohlenoxyd.

**Amerikanisches Verfahren.** In Edgewood führen die Amerikaner die Phosgensynthese nach einem dem oben beschriebenen ähnlichen Verfahren aus, benutzen aber als Katalysatormasse eine Spezialkohle, die unter dem Namen „Filtchar" bekannt ist. Besonders interessant ist an dieser Methode die Art, wie die Synthese zwischen Kohlenoxyd und Chlor durchgeführt wird.

---

[1]) Chapmann, J. Ch. Soc. **99**, 1726, 1911.

Der Katalysator befindet sich in besonderen eisernen Behältern, die mit Graphitplatten ausgekleidet sind, um das Eisen gegen die Einwirkungen des Chlors zu schützen. Man überläßt während der Synthese die Reaktion sich selbst, wobei die Temperatur bis auf 250° C steigt. Da aber hierbei die Verbindung der beiden Gase niemals vollständig wird, läßt man, um Verluste an Chlor und Kohlenoxyd zu vermeiden, die Gase, die etwa 85% Phosgen enthalten, nach Verlassen der als warme Katalysatoren bezeichneten Reaktionskammern abkühlen und in eine zweite Reihe von Reaktionskammern einströmen. Diese sind wie die erste Reihe konstruiert und enthalten ebenfalls „Filtchar", sind aber an Stelle von Eisen aus Blei hergestellt. Hierdurch wird vermieden, daß die Behälter von dem Salzwasser, in das sie zum Zwecke der Abkühlung eingetaucht sind, zerstört werden. Diese zweiten Kammern werden als kalte Katalysatoren bezeichnet; ihre Arbeitstemperatur liegt bei 95° C.

Das sich einstellende Gasgemisch enthält etwa 93 bis 94% Phosgen. Es wird über Schwefelsäure getrocknet und dadurch abgekühlt, daß es Kühlschlangen durchströmt, die in einer Chlorcalciumlösung von — 20°C liegen. Bei dieser Temperatur verflüssigt sich das Phosgen. Die zurückbleibenden Gase enthalten noch gasförmiges Phosgen und werden einem Sammler zugeleitet, in dem das Phosgen von Leinöl absorbiert wird.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Bei gewöhnlicher Temperatur ist Phosgen ein farbloses Gas von charakteristischem Geruch, der an faules Heu erinnert. Beim Abkühlen unter 8° C ist es eine farblose bewegliche Flüssigkeit, die bei 8,2° C siedet. Bei — 118° C erstarrt sie als weiße kristalline Masse[1]). Das technische Produkt ist jedoch infolge des Vorhandenseins von Verunreinigungen leicht gelb oder rotgelb gefärbt (Chlor, Eisenchlorid gelöst).

Die kritische Temperatur des Phosgens ist 181,7° C, der kritische Druck 55,3 Atm.

Ein Liter Phosgen wiegt bei 0° C und 760 mm 4,4 g, dreieinhalbmal (genau 3,505) soviel als Luft (1,293).

| Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. | Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. |
|---|---|---|---|---|---|
| — 40 | 1,5011 | 0,6662 | 10 | 1,3987 | 0,7150 |
| — 20 | 1,4615 | 0,6842 | 20 | 1,3760 | 0,7260 |
| — 10 | 1,4411 | 0,6939 | 40 | 1,3262 | 0,7541 |
| 0 | 1,4203 | 0,7041 | 60 | 1,2734 | 0,7853 |

In der vorstehenden Tabelle sind die Werte des spez. Gew. des flüssigen Phosgens bei verschiedenen Temperaturen zusammen mit dem

[1]) Erdmann, Ann. **362**, 148, 1908.

spez. Vol. angegeben (spez. Vol. = Volumen einer Gewichtseinheit flüssigen Phosgens).

Der Dampfdruck des flüssigen Phosgens bei Temperaturen zwischen — 15° und + 23° C berechnet sich nach folgender Formel:

$$\log p = 7{,}5595 - \frac{1326}{273 + t}.$$

Bei Temperaturen zwischen — 13° und + 25° C besitzt Phosgen folgende Dampfdrucke:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| — 13,7 | 335 | 8,2 | 760 |
| — 10 | 365 | 10 | 839,8 |
| — 5 | 452 | 20 | 1173,4 |
| 0 | 555 | 25 | 1379 |

Aus den Werten geht hervor, daß das Phosgen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen hohen Dampfdruck hat. Infolgedessen ist seine Seßhaftigkeit gering, obwohl seine Dampfdichte viel höher ist als die Dichte der Luft.

Das Verdampfen von Phosgen wird ferner begünstigt durch die niedrige spezifische Wärme (0,243 cal) und die niedrige Verdampfungswärme (ungefähr 60 cal). Der Ausdehnungskoeffizient bei 0° C ist 0,001 225.

Phosgen löst sich leicht in vielen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol usw., jedoch nicht in Fetten und Ölen. Aus seinen Lösungen kann man es leicht mittels eines trockenen Luftstromes austreiben.

Von dieser Eigenschaft macht man Gebrauch, indem man das Phosgen in einer 30%igen Lösung in Toluol in den Handel bringt. Nach Baskerville und Cohen[1]) besitzt das Phosgen gegenüber einigen organischen Lösungsmitteln bei 20° C folgende Löslichkeiten:

1 g Phosgen löst sich in: 1,0 g Benzol,
1,5 ,, Toluol,
1,2 ,, Gasolin,
1,7 ,, Chloroform,
3,6 ,, Tetrachlorkohlenstoff,
1,6 ,, Eisessig.

Phosgen ist außerdem leicht löslich in Arsentrichlorid (in 1 Teil $AsCl_3$ lösen sich 100 Teile $COCl_2$) und in Chlorschwefel.

[1]) C. Baskerville u. P. Cohen, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 333, 1921.

In flüssigem Zustande löst es verschiedene Substanzen. So z. B. löst es Chlor in folgenden Verhältnissen:

bei $0^0$ C 6,63%,
bei — $15^0$ C 20,5%,

ferner verschiedene Kampfstoffe wie Dichlordiäthylsulfid, Chlorpikrin, Diphenylarsinchlorid usw.

Phosgen ist bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Feuchtigkeit eine stabile Verbindung. Bei mäßig hohen Temperaturen zerfällt es jedoch mehr oder weniger schnell in Kohlenoxyd und Chlor:

$$COCl_2 = CO + Cl_2.$$

Nach Bodenstein und anderen[1]) verläuft bei gewöhnlichem Druck der Zerfall in folgender Weise:

| | | |
|---|---|---|
| 0,45% | bei | $101^0$ C |
| 0,83 | ,, | 208 |
| 5,61 | ,, | 309 |
| 21,26 | ,, | 400 |
| 67,00 | ,, | 503 |
| 80,00 | ,, | 553 |
| 91,00 | ,, | 603 |
| 100,00 | ,, | 800 |

Phosgen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht hydrolysiert nach der Formel:

$$COCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CO_2.$$

Dieser Zerfall verläuft nach Delepine[2]) nicht sehr rasch, wenn das Phosgen nur mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, daß 1 $cm^3$ gasförmiges Phosgen in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen von 500 $cm^3$ Inhalt noch nach 15 Tagen nach Phosgen riecht. Die normale Feuchtigkeit der Luft zersetzt also das Phosgen nicht vollständig, auch wenn eine größere Menge Wasserdampf vorhanden ist, als für eine vollständige Hydrolyse nötig wäre. Tut man jedoch in die Flasche einen Tropfen Wasser — mehr als genügt, um die Luft zu sättigen —, so ist der Phosgengeruch noch nach 4 Stunden wahrzunehmen, aber nicht mehr nach 12 Stunden; mit 2 Tropfen verschwindet der Geruch nach 2 Stunden.

Bedeutend schneller verläuft die Hydrolyse des Phosgens, wenn es direkt mit Wasser in Berührung kommt. Paternò und Mazzucchelli[3])

---

[1]) Bodenstein u. Dunant, Z. Phys. Chem. **61**, 437, 1908; Bodenstein u. Plaut, ebenda **110**, 399, 1924.

[2]) Delepine, Bull. Soc. Chim., 4 S., **27**, 286, 1920.

[3]) Paternò u. Mazzucchelli, Gazz. Ch. It. **50**, 30, 1920.

haben festgestellt, daß sie einen vollständigen Zerfall des Phosgens in 20 Sekunden erhielten, wenn sie in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen 100 cm³ Wasser und ein Glasröhrchen mit 1 g Phosgen gaben, auf 0° C abkühlten, dann das Röhrchen zerbrachen und schüttelten. Dies zeigt, daß Phosgen in Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist.

Obwohl der Vorgang der Hydrolyse nicht reversibel ist, kann es doch vorkommen, daß die Produkte, die sich bei dieser Reaktion bilden, den weiteren Zerfall dieser Substanz verhindern.

So sättigt im Falle des gasförmigen Phosgens das entstehende Kohlendioxyd, da es wenig löslich ist, die Schicht an der Oberfläche des Wassers schnell und bleibt zum größten Teil gasförmig, so daß es auf der Flüssigkeit eine inerte Schicht bildet, die den weiteren Angriff des Phosgens erschwert. Bei flüssigem Phosgen verlangsamt die Salzsäure den weiteren Zerfall, indem sie die unmittelbar berührende Wasserschicht sättigt.

So scheint es, daß die verzögernde Wirkung hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit der Hydrolyseprodukte im Wasser abhängt, die, bei verhinderter Diffusion, eine Schutzschicht gegen den weiteren Zerfall des Phosgens bilden würden. Sobald aber diese Produkte in das Wasser diffundiert sind, wird der Fortgang der Hydrolyse ermöglicht.

Die Fähigkeit, die Reaktion zwischen Phosgen und Wasser zu verlangsamen, besitzt insbesondere die Salzsäure, aber auch Säuren allgemein.

Phosgen kann als das Säurechlorid der Kohlensäure aufgefaßt werden:

$$O{=}C{<}^{OH}_{OH} \qquad O{=}C{<}^{Cl}_{Cl}$$

Kohlensäure, Phosgen.

Wie alle Säurechloride besitzt es eine große Reaktionsfähigkeit. Es reagiert leicht mit Basen, z. B. Ätznatron, unter Bildung von Natriumchlorid und Natriumcarbonat:

$$COCl_2 + 4\,NaOH = 2\,NaCl + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Analog reagiert es mit Calciumhydroxyd. Natronkalk ist ein gutes Neutralisationsmittel für Phosgen und wird daher zur Füllung von Gasmaskenfiltern verwendet. Phosgen verbindet sich außerdem leicht mit Ammoniak, mit Anilin, mit Pyridin usw. Mit Ammoniak bildet es Harnstoff:

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{HNH_2}_{HNH_2} = CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + 2\,HCl;$$

mit Anilin Diphenylharnstoff:

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{2\,HNH-C_6H_5}_{2\,HNH-C_6H_5} = CO{<}^{NH-C_6H_5}_{NH-C_6H_5} + 2\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Auf dieser Reaktion beruht eine Methode der quantitativen Bestimmung des Phosgens (s. S. 57).

In gleicher Weise reagiert Phosgen mit Dimethylanilin. Mit Hexamethylentetramin oder Urotropin bildet es ein Additionsprodukt von der Formel:

$$(CH_2)_6N_4 \cdot COCl_2.$$

Interessant ist auch die Art des Phosgens, mit Phenolen oder Alkoholen zu reagieren. Mit Phenolen kann es in zwei verschiedenen Arten reagieren, je nach der Menge der beiden reagierenden Substanzen. Mit einem Molekül Phenol und einem Molekül Phosgen bildet sich Chlorameisensäurephenylester:

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + HO-C_6H_5 = CO{<}^{Cl}_{O \cdot C_6H_5} + HCl,$$

und mit zwei Phenolmolekeln Diphenylkohlensäureester:

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + \begin{matrix} OH-C_6H_5 \\ OH-C_6H_5 \end{matrix} = CO{<}^{O \cdot C_6H_5}_{O \cdot C_6H_5} + 2\,HCl.$$

Infolge dieses Verhaltens wird Natriumphenolat zur Bindung des Phosgens in Filtern verwandt.

In analoger Weise, wie mit Phenolen, reagiert Phosgen mit Alkoholen, so bildet es z. B. mit einem Molekül Methylalkohol Chlorameisensäuremethylester[1]):

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + HOCH_3 \longrightarrow CO{<}^{Cl}_{OCH_3} + 1\,HCl,$$

und mit zwei Molekülen Dimethylkohlensäureester:

$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + \begin{matrix} HOCH_3 \\ HOCH_3 \end{matrix} \longrightarrow CO{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + 2\,HCl.$$

In trockenem Zustande greift Phosgen die meisten Metalle nicht an, wohl aber in Gegenwart von Feuchtigkeit infolge der Bildung von Salzsäure. Bezüglich des Verhaltens gegen Aluminium sind die Mitteilungen von Germann[2]) interessant. Nach seiner Untersuchung reagiert das Aluminium bei der Berührung mit Phosgen infolge des Umstandes, daß das sich bildende Aluminiumtrichlorid in Phosgen löslich ist. Germann konnte außerdem zeigen, daß in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid zahlreiche andere Metalle mit Phosgen reagieren, deren Chlorid mit dem Aluminiumchlorid ein lösliches Doppelsalz bilden.

Gummi wird von flüssigem Phosgen schnell angegriffen.

---

[1]) Dumas, Ann. **15**, 39, 1835.
[2]) A. Germann, J. Phys. Ch. **28**, 879, 1924.

Phosgen wird wie Chlor in Stahlflaschen aufbewahrt. Die eisernen Behälter, die lange zur Aufbewahrung oder zum Transport von Phosgen gedient haben, enthalten oft kleine Mengen einer gelbrötlichen, schweren Flüssigkeit, die als Eisenpentacarbonyl bestimmt worden ist (Paternò).

Aktive Kohle hat ein hohes Absorptionsvermögen für Phosgen[1]).

Nach den Untersuchungen von Laqueur und Magnus[2]) ist die Reizwirkung des Phosgens auf die Schleimhäute und die Atemwege sehr gering, dagegen ist es sehr giftig. Eine Konzentration von 45 mg Phosgen im Kubikmeter Luft ist für einen Menschen lebensgefährlich[3]). Das Tödlichkeitsprodukt ist 450.

**Nachweis.** Phosgen kann man einfach an seinem Geruch erkennen. Die kleinste noch mit dem Geruchsinn nachweisbare Konzentration ist nach Suchier[4]) 4 mg pro $m^3$ Luft.

Verwendet man chemische Mittel, so kann man Phosgen auch nachweisen, indem man mit einer der üblichen Methoden die Gegenwart von Salzsäure feststellt, die sich immer bei der Hydrolyse seines Dampfes bildet.

Sehr verbreitet sind die folgenden Nachweisverfahren:

**Verfahren mit Dimethylaminobenzaldehyd-Diphenylamin-Papier[5]).** Phosgen kann man, auch wenn sich nur Spuren in der Luft befinden, mit dem Dimethylaminobenzaldehyd-Diphenylamin-Papier nachweisen.

Dieses Papier stellt man her, indem man Filtrierpapierstreifen in eine Lösung von 5 g Paradimethylaminobenzaldehyd und 5 g Diphenylamin in 100 $cm^3$ Äthylalkohol eintaucht und dann an einem dunkeln Orte trocknen läßt, oder besser noch nach Angaben von Suchier[4]) in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Setzt man dann dieses zuerst weiße oder leicht strohgelbe Papier einer Umgebung aus, die kleine Mengen von Phosgen enthält, so bildet sich innerhalb 15 Sekunden je nach der Phosgenkonzentration eine mehr oder weniger intensive orangegelbe Färbung.

Es ist möglich, das Phosgen bis zu einer Konzentration von 1 Teil in 1000000 Teilen Luft nachzuweisen.

Das Reaktionspapier muß in einem geschlossenen und vor Licht geschützten Behälter aufbewahrt werden, da sich anscheinend die Farbe auch bei Einwirkung des Sonnenlichts ändert.

---

[1]) H. Bunbury, J. Ch. Soc. **121**, 1525, 1922.

[2]) Laqueur u. Magnus, Z. f. d. ges. Exp. Med. **13**, 31, 1921.

[3]) Lustig, Fisiopatologia und Clinica dei gas da combattimento, S. 80. Mailand 1931.

[4]) Suchier, Z. Anal. Ch. **79**, 183, 1929.

[5]) Vedder, Medical Aspects of Chemical Warfare, S. 80. Baltimore 1925.

**Verfahren von Kling und Schmutz**[1]. Diese Nachweismethode benutzt die Leichtigkeit, mit der die beiden Chloratome des Phosgens mit der Aminogruppe des Anilins reagieren:

$$CO<{Cl \atop Cl} + 4\,NH_2C_6H_5 \rightarrow CO<{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5} + 2\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Es bildet sich symmetrischer Diphenylharnstoff in Form rhombischer Prismen[2] mit einem Schmelzpunkt von 236° C, die in Wasser unlöslich sind. Diese Reaktion hat den Vorzug, daß sie für die mit zwei Chloratomen verbundene CO-Gruppe spezifisch ist.

Um in der Praxis nach diesem Verfahren das mit Luft oder mit einem anderen inerten Gas vermischte Phosgen festzustellen, genügt es, die Gasmischung bei der Prüfung durch einige $cm^3$ einer in der Kälte gesättigten wässerigen Anilinlösung perlen zu lassen (3 g Anilin in 100 $cm^3$ Wasser). Es bildet sich ein gut sichtbarer weißer kristalliner Niederschlag, der durch mikroskopische Prüfung (rhombische Prismen) oder durch Schmelzpunktsbestimmung (Sdp. 236° C) weiter untersucht werden kann.

Läßt man nach Kling 5 Liter Gasgemisch (Phosgen und Luft) mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 $cm^3$ pro Minute durch die Anilinlösung strömen, so kann man das Phosgen noch in einer Konzentration von 1 Teil in 100000 Teilen Luft nachweisen[3].

Die Empfindlichkeit dieser Nachweismethode wird nach Olsen[4] dadurch erhöht, daß man eine mit Diphenylharnstoff gesättigte wässerige Anilinlösung verwendet.

**Nachweis des Phosgens in Gegenwart von Halogen.** Ist Phosgen mit Halogenen, z. B. Chlor, Brom, vermischt, die das Anilin oxydieren und dadurch die Diphenylharnstoffkristalle verunreinigen könnten, so ist es erforderlich, das Gasgemisch zuerst durch ein Reaktionsmittel strömen zu lassen, das diese Gase absorbiert. Zu dem Zwecke setzt man vor den Anilinbehälter ein Rohr mit hydrophyler Watte, die mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung imprägniert und dann getrocknet wurde.

Hierbei treiben das Chlor und das Brom ein Quantum Jod aus, das in der Watte bleibt, während das Phosgen weiterströmt.

**Quantitative Bestimmung des Phosgens in der Luft.** Verfahren von Kling und Schmutz[5]. Diese Methode benutzt die schon zitierte Reaktion des Phosgens mit Anilin.

---

[1] Kling u. Schmutz, C. R. **168**, 773, 1919.

[2] Mez, Z. Kristallogr. **35**, 254.

[3] Diese Methode wird auch von Glaser und Frisch, Z. angew. Ch. **41**, 264, 1928, vorgeschlagen.

[4] Olsen u. Mitarb., J. Ind. Eng. Ch.-Analytical Ed. **3**, 189, 1931.

[5] A. Kling u. Schmutz, C. R. **168**, 891, 1919.

Um diese Bestimmung auszuführen, läßt man ein Volumen von 1 bis 5 Litern des zu untersuchenden Gasgemisches durch eine Waschflasche strömen, die 3 bis 10 cm³ Anilinwasser[1]) enthält. Den sich bildenden Niederschlag sammelt man auf einer kleinen Scheibe Filtrierpapier, die man vorher auf einer Platindrahtspirale befestigt und in einen kleinen Trichter eingelegt hat. Man wäscht den Niederschlag 4- bis 5 mal mit möglichst wenig Wasser, bis alles Anilin entfernt ist, und trocknet 2 Stunden lang im Trockenofen bei 50 bis 60° C, um die letzten Anilinreste zu entfernen.

Wenn die Menge des Niederschlages so groß ist, daß sie gewogen werden kann ($> 10$ mg), löst man ihn auf dem Filter mit siedendem Alkohol und sammelt das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel. Dann dampft man das Filtrat auf dem Wasserbad ein, trocknet den Rückstand bei 50 bis 60° C 2 Stunden und wiegt ihn. Man erhält die im untersuchten Luftvolumen vorhandene Phosgenmenge, wenn man das Gewicht des erhaltenen Diphenylharnstoffs mit 0,467 multipliziert.

Ist indessen der Niederschlag des Diphenylharnstoffs zu gering, um genau gewogen werden zu können, so verfährt man bei der Phosgenbestimmung in der Weise, daß man den Diphenylharnstoff in Ammoniak umwandelt und dieses kolorimetrisch mit Nesslerschem Reagens bestimmt.

Man nimmt hierzu das Filtrierpapierscheibchen mit dem Niederschlag von Diphenylharnstoff aus dem Trichter, bringt es in einen kleinen Kolben und fügt 4 cm³ reiner Schwefelsäure von 66° Bé hinzu, die man langsam längs der Wand des Trichters und der Platinspirale herunterfließen läßt, um die eventuell hängengebliebenen Reste des Niederschlags herunterzuspülen.

Man fügt zu der so erhaltenen Mischung 10 mg Quecksilbersulfat und hält das Ganze etwa 2 Stunden lang auf einer Temperatur gerade unterhalb des Siedepunktes. Man läßt abkühlen, verdünnt mit 20 cm³ destilliertem Wasser und bringt die Lösung in einen Kolben von 200 cm³, der 0,25 g Natriumthiosulfat in 100 cm³ Wasser gelöst enthält, um das Quecksilber zu entfernen. Dann wäscht man den kleinen Kolben mit kleiner Menge und gießt die Flüssigkeit in den Kolben, bis 150 cm³ darin enthalten sind. Dann bestimmt man die Menge des gebildeten Ammoniaks.

Nach dem Vorschlag des Verfassers ist diese Bestimmung in einem kleinen Destillationsapparat (Typ Aubin) vorzunehmen, wobei das Ammoniak mit Magnesiumoxyd ausgetrieben wird. Man destilliert etwa 70 cm³ der Flüssigkeit und vereinigt das Destillat mit 25 cm³ Wasser,

---

[1]) Bei Gasmischungen, in denen die Konzentration des Phosgens größer als 2% ist, ist es nötig, eine zweite Waschflasche hinter die erste zu schalten, damit die kleine Menge Phosgen zurückgehalten wird, die aus der ersten entweichen könnte.

dem 1 $cm^3$ n/10 Salzsäure zugesetzt wurde. Die Menge des Destillats beträgt dann fast 100 $cm^3$. Man bestimmt das Ammoniak kolorimetrisch unter Zugabe einiger Tropfen frischen Nesslerschen Reagens. Zum Vergleich nimmt man eine Ammoniumchloridlösung mit 0,324 g $NH_4Cl$ im Liter.

1 $cm^3$ dieser Lösung entspricht 0,3 mg $COCl_2$.

Die Bestimmungsmethode des Phosgens mit Anilin liefert leicht zu niedrige Werte, weil der Niederschlag von Diphenylharnstoff etwas in Wasser löslich ist (5 mg in 100 $cm^3$ gesättigter wässeriger Anilinlösung). Nach Olsen[1]) erhält man exaktere Resultate, wenn man eine mit Diphenylharnstoff gesättigte Anilinlösung verwendet, die man herstellt, indem man Phosgen durch die gesättigte wässerige Anilinlösung schickt, bis sich ein leichter Niederschlag bildet, der abfiltriert wird, bis man eine klare Flüssigkeit erhält.

**Verfahren nach Delepine, Douris und Ville[2]).** Die Methode benutzt die Hydrolyse des Phosgens bei Einwirkung von Natronlauge mit nachfolgender Titration der sich bildenden Salzsäure mit Silbernitrat.

Man läßt mit Hilfe einer Saugpumpe eine gewisse Anzahl Liter des zu untersuchenden Gasgemisches durch 10 $cm^3$ einer nach folgendem Rezept hergestellten alkoholischen Kalilauge strömen (2 bis 5 Liter in 4 bis 10 Minuten):

| | |
|---|---|
| Natronlauge (normal) . . . . . . . . | 10 $cm^3$ |
| Alkohol, 95%ig . . . . . . . . . . | 50 „ |
| Mit Wasser aufgefüllt bis . . . . . . | 100 „ |

Nach dem Durchgang des Gasgemisches dampft man die Flüssigkeit in einem Platin- oder Porzellanschälchen auf dem Wasserbad bis auf 2 bis 3 $cm^3$ ein, fügt 2 Tropfen Essigsäure hinzu und dampft fast bis zur Trockene ein. Dann nimmt man mit wenig Wasser (2 bis 3 $cm^3$) auf und dampft von neuem bis zur Trockene ein, um das Natriumacetat, das sich eventuell gebildet hat, zu entfernen. Man nimmt noch ein letztes Mal mit Wasser auf, fügt einen Tropfen Kaliumchromat hinzu und titriert mit n/40 Silbernitratlösung.

Es ist empfehlenswert, eine Leerprobe zu machen. Aus der Zahl der $cm^3$ der verbrauchten n/40 Silbernitratlösung ergibt sich die Phosgenmenge, die in der entnommenen Probe vorhanden war.

**Methode mit Natriumjodid.** Die Bestimmung des Phosgens nach dieser Methode ist in der Chemisch-Technischen Reichsanstalt[3]) ausgearbeitet worden. Sie besteht darin, daß man das Jod titriert, das in Freiheit

---

[1]) Olsen, l. c.
[2]) Delepine, Bull. Soc. Chim., 4 S., **27**, 288, 1920.
[3]) Jahrb. d. Chem.-Techn. Reichsanstalt **5**, 11, 20, 1926.

gesetzt wird, wenn ein Phosgen enthaltendes Gasgemisch mit einer Lösung von Natriumjodid in Aceton zur Reaktion gebracht wird.

Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$2\,NaJ + COCl_2 = CO + J_2 + 2\,NaCl.$$

Man läßt das Gasgemisch bei der Prüfung durch eine Pipette für Gasanalyse (s. Abb. 4) von 500 cm³ Inhalt strömen, bis man annehmen darf, daß das Gas die Luft der Kugel *E* vollständig verdrängt hat. Man schließt die Hähne *B* und *C*, verdrängt das Gasgemisch in der Kugel *D* und führt in dieses 25 cm³ einer Lösung von 2% Natriumjodid in Aceton ein. Man schließt den Hahn *A*, läßt die Natriumjodidlösung in die Kugel *E* hinunterfließen und titriert dann die Flüssigkeit mit einer n/10 oder n/100 Natriumthiosulfatlösung, ohne Anwendung von Stärke.

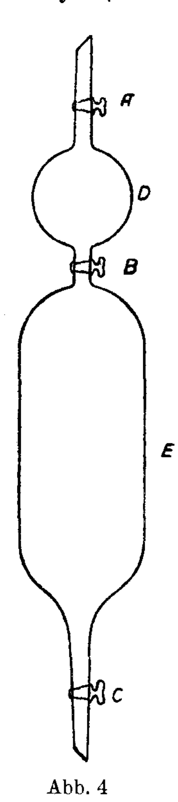


Abb. 4

Da die Reaktion des Natriumjodids mit dem Phosgen nur in Abwesenheit von Wasser quantitativ verläuft, ist es erforderlich, die Natriumjodidlösung mit Aceton herzustellen, das einige Tage über Calciumchlorid getrocknet und über Permanganat destilliert wurde.

Mit dieser Methode ist es nach Olsen[1]) möglich, Phosgenmengen der Größenordnung 0,1 mg (Verdünnung 1 : 1000000) zu bestimmen.

**Bestimmung des Phosgens in industriellen Produkten.** Etwa 0,2 bis 0,3 g Phosgen werden[2]) in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen exakt gewogen. Dieses Glasröhrchen wird dann in eine Flasche von 250 cm³ eingebracht, in die vorher 150 cm³ einer wässerigen Anilinlösung (26 g Anilin pro Liter Wasser) gefüllt wurden.

Man schließt die Flasche luftdicht und schüttelt sie, um das Glasröhrchen zu zerstören. Es bildet sich schnell ein weißer, flockiger Niederschlag von Diphenylharnstoff. Man läßt 2 Stunden stehen, filtriert mit Gooch-Tiegel, wobei man möglichst vermeidet, daß Glasstückchen auf den Tiegel geschwemmt werden, wäscht mit 50 bis 60 cm³ kalten Wassers, trocknet bei 10° C und wiegt. Da der Niederschlag immer Glasstückchen enthält, ist es ratsam, den Diphenylharnstoff auf demselben Tiegel mit siedendem Aceton zu lösen, dann den Tiegel im Ofen zu trocknen, auf 400° zu erhitzen und zu

---

1) Olsen, l. c.

2) Kling u. Schmutz, C. R. **168**, 774, 1919.

wiegen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen multipliziert mit 0,467 gibt das Gewicht des in der Probe enthaltenen Phosgens.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Reaktion zwischen Phosgen und Anilin nur bei einem Überschuß des letzteren stattfindet.

**Bestimmung von freiem Chlor im Phosgen.** Bei der Herstellung von Phosgen durch Synthese aus Chlor und Kohlenoxyd bleibt gewöhnlich Chlor im gelösten Zustand im Phosgen zurück, das besonders bei der Aufbewahrung Unannehmlichkeiten hervorruft.

Zur Bestimmung des Chlors im Phosgen sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Allgemein in Anwendung ist die Methode von Delepine[1]). Man bringt in einen Behälter mit eingeschliffenem Stopfen 500 $cm^3$ einer verdünnten Sodalösung und ein Glasröhrchen mit einer gewogenen Menge Phosgen. Man zerbricht das Röhrchen. Nach einigen Minuten fügt man zu der alkalischen Lösung eine Natriumjodidlösung und säuert sie an. Wenn in der Phosgenprobe freies Chlor enthalten ist, macht dieses ein Äquivalent Jod frei, das mit Thiosulfatlösung titriert wird[2]).

**Bestimmung des Chlorwasserstoffs im Phosgen.** Bei der synthetischen Herstellung des Phosgens bildet sich, wenn das Kohlenoxyd nicht sehr trocken ist, oder wenn es Spuren von Wasserstoff enthält, Chlorwasserstoff, der im Phosgen gelöst bleibt.

Will man die Menge dieser Säure, falls sie in bedeutenden Mengen vorhanden ist, bestimmen, so kann man die gasvolumetrische Methode von Berthelot[3]) anwenden, die darin besteht, daß man den Chlorwasserstoff in einer kleinen Menge Wasser absorbieren läßt. Mißt man das Volumen des Phosgens vor und nach der Behandlung mit Wasser, so ergibt sich die Menge des Chlorwasserstoffs, der in der Probe bei der Prüfung vorhanden war. Bei dieser Bestimmung kann man die hydrolysierende Wirkung des Wassers auf das Phosgen vernachlässigen, denn es bildet sich ja aus der kleinen Menge Phosgen, die hydrolysiert wird, ein gleiches Volumen Kohlendioxyd:

$$COCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CO_2.$$

Diese Methode kann jedoch, wie man leicht begreift, zur Bestimmung kleiner Mengen von Chlorwasserstoff im Phosgen nicht benutzt werden.

In diesem Falle benutzt man die Eigenschaft des gasförmigen und sehr verdünnten Chlorwasserstoffs, mit Quecksilbercyanid zu reagieren,

---

[1]) Delepine, Bull. Soc. Chim., l. c.

[2]) Diese Methode wurde auch von A. E. Kretov, J. Prikladnoi Khimii **2**, 483, 1929 vorgeschlagen.

[3]) Berthelot, Bull. Soc. Chim. (2) **13**, 15, 1870.

wobei er eine entsprechende Menge Blausäure frei macht, während Phosgen dies nicht tut[1]).

Delepine und Monnot[2]) haben unter Benutzung dieses verschiedenen Verhaltens folgende Methode ausgearbeitet[3]).

In einem vollkommen trockenen Kolben von 500 bis 1000 $cm^3$ mit eingeschliffenem Stopfen, durch den zwei Glasrohre führen, von denen das eine bis auf den Grund des Kolbens und das andere nur einige Zentimeter vom Stopfen weit reicht, werden 5 g gepulvertes Quecksilbercyanid und ein Glasröhrchen gebracht, das das Phosgen (oder den Chlorwasserstoff für den Kontrollversuch) enthält. Nunmehr pumpt man mit einer Quecksilberpumpe den Kolben luftleer, zerbricht das Röhrchen und wartet 12 bis 14 Stunden. Hierauf setzt man zwischen Pumpe und Kolben einen Behälter, der etwa 50 $cm^3$ doppeltnormale Natronlauge enthält, während das andere Rohr des Kolbens mit einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure verbunden wird. Man läßt langsam trockene Luft in den Kolben eintreten, um den Druckausgleich mit der Außenluft herzustellen und saugt dann einen Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 25 Blasen pro Minute 8 bis 9 Stunden lang durch den Apparat hindurch. Auf diese Art werden Blausäure und Phosgen von dem Luftstrom mitgenommen und gezwungen, in die Alkalilösung zu gehen, die sie vollständig absorbiert.

Ist der Prozeß beendet, so fügt man zu der Alkalilösung 5 $cm^3$ Ammoniak, 1 $cm^3$ 10%ige Natriumjodidlösung und titriert die Blausäure mit n/20 Silbernitratlösung. Die Zahl der verbrauchten $cm^3$ Silbernitratlösung multipliziert mit 0,003 65 gibt die Menge des vorhandenen Chlorwasserstoffs in dem untersuchten Phosgenvolumen an.

---

[1]) Berthelot u. Gaudechon, C. R. **156**, 1890, 1913.

[2]) Delepine u. Monnot, Bull. Soc. Chim. (4) **27**, 282, 1920.

[3]) Diese Methode wurde auch von Kretov, l. c., vorgeschlagen.

Drittes Kapitel

# Halogenierte Äther

Die zu dieser Gruppe gehörenden Kampfstoffe kann man als Äther ansehen, in deren Alkylgruppe ein Wasserstoff durch ein Halogenatom ersetzt ist.

Die Verbindungen werden gewöhnlich durch direkte Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Äther dargestellt, z. B. erhält man aus Methyläther und Chlor Dichlordimethyläther[1]):

$$O\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2\,Cl_2 \longrightarrow O\!<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Im speziellen Fall der Methylhalogenäther geht man jedoch — besonders in der Industrie — von Formaldehyd (oder den Polymeren) und den Halogenwasserstoffsäuren aus. Hierbei verläuft die Reaktion in zwei Stufen. So bildet sich z. B. bei der Darstellung des Dichlordimethyläthers zuerst Chlormethylalkohol:

$$CH_2O + HCl \longrightarrow Cl{-}CH_2OH,$$

und dieser verwandelt sich dann in Gegenwart wasserentziehender Substanzen in symmetrischen Dichlordimethyläther:

$$2\,Cl{-}CH_2OH \longrightarrow H_2O + O\!<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}.$$

Die Verbindungen dieser Gruppe bilden ein typisches Beispiel für den Einfluß, den die Symmetrie der Molekularstruktur auf die Schädlichkeit der Substanzen ausübt. Es ist experimentell bewiesen, daß, während die symmetrischen Äther

$$O\!<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad O\!<\!\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$$

eine starke Reizwirkung haben, die asymmetrischen Äther, die dieselbe Anzahl Halogenatome in ihrem Molekül haben,

$$O\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad O\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CHBr_2\end{matrix}$$

nicht reizen.

---

[1]) Moreschi, Atti Acc. Lincei **28**, I, S. 277.

Der Dichlor- und der D bromdimethyläther sind im Kriege 1914—1918 besonders auf deutscher Seite als Tränenreizstoff eingesetzt worden. Sie haben jedoch wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen die hydrolysierende Wirkung des Wassers wenig Erfolg gebracht.

In der Nachkriegszeit sind unter dem Gesichtspunkte ihrer Schädlichkeit verschiedene höhere Homologe des Dichlordimethyläthers hergestellt und untersucht worden.

Unter diesen muß der symmetrische Dichlordiäthyläther[1]) erwähnt werden von der Formel

$$O{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix},$$

der eine dem Dichlordiäthylthioäther oder Yperite von der Formel

$$S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix}$$

ähnliche Struktur besitzt. Obwohl er vom chemischen Gesichtspunkte einen dem Schwefelderivat ähnlichen Bau hat, besitzt der Dichlordiäthyläther ganz andere biologische Eigenschaften und hat keine blasenziehende Wirkung[2]).

## 1. Dichlordimethyläther, $O{<}\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$ (Mol.-Gew. = 114,76)

Der Dichlordimethyläther fand im Kriege als Kampfstoff und als Lösungsmittel für andere Kampfstoffe (Äthylarsindichlorid, Dichlordiäthylsulfid usw.) Verwendung. Er wurde zuerst von Regnault[3]) dargestellt, indem er bei diffusem Sonnenlicht Methyläther und Chlor reagieren ließ. Gewöhnlich wird die Verbindung durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Trioxymethylen hergestellt[4]).

$$2\,(CH_2O)_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 3\,ClCH_2{-}O{-}CH_2Cl$$

Wie aus der obenstehenden Gleichung hervorgeht, bildet sich bei dieser Reaktion Wasser. Um zu verhindern, daß dieses den Zerfall des sich allmählich bildenden Äthers hervorruft, verwendet man gewöhnlich statt des Chlorwasserstoffs Chlorsulfonsäure.

**Darstellung im Laboratorium**[5]). In einen Kolben von etwa 200 cm³, mit doppelt durchbohrtem Stopfen, welcher einen Tropftrichter und ein Glasrohr zum Ableiten der bei der Reaktion sich bildenden Gase trägt,

---

[1]) Kamm, Valdo, J. Am. Ch. Soc. **43**, 2223, 1921.
[2]) Cretcher-Pittenger, J. Am. Ch. Soc. **47**, 1173, 1925.
[3]) Regnault, Ann. 34, 31, Bd. I, S. 292, III. Ed.
[4]) Tischtschenko, J. Russ. Ch. Ob. **19**, 473, 1887; Grassi u. Maselli, Gazz. Ch. It. **28**, II, 477, 1898; Litterscheid, Ann. **344**, 1, 1904.
[5]) Stephen, J. Ch. Soc. **117**, 510, 1920.

werden 30 g Paraformaldehyd und 40 g 80%ige Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,73) gebracht und die Masse gut gemischt. Dann fügt man, nachdem man geschüttelt und mit Kältemischung auf 0° C abgekühlt hat, aus dem Tropftrichter 175 g Chlorsulfonsäure tropfenweise hinzu, wobei die Temperatur nicht über 10° C steigen darf. Ist die Reaktion beendet (1 bis 2 Stunden), so bringt man das erhaltene Produkt in einen geschlossenen Scheidetrichter, scheidet die obere ölige Schicht ab, wäscht mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und destilliert schließlich bei normalem Druck. Ausbeute 80 bis 90%.

**Industrielle Herstellung.** In Deutschland[1]) wurde dieser Äther nach der oben für das Laboratorium beschriebenen Methode hergestellt, nämlich durch die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Formaldehyd. Die Reaktion wird in einem eisernen Behälter von 5 $m^3$ Inhalt ausgeführt, der innen mit säurefestem Material ausgekleidet und mit Rührvorrichtung und Kühlschlangen aus Blei versehen ist.

Zuerst bringt man 1200 kg 70%ige Schwefelsäure in den Reaktionsbehälter, dann fügt man 600 kg Paraformaldehyd hinzu und hält die Mischung unter beständigem Umrühren auf 5 bis 10° C. Dieser Prozeß erfordert 3 bis 4 Stunden. Dann gibt man in etwa 48 Stunden sehr langsam 2400 kg Chlorsulfonsäure hinzu und hält unter dauerndem Rühren die Temperatur zwischen 10 und 15° C. Ist die Reaktion beendet, so erhält man eine in zwei Schichten geteilte Flüssigkeit, wobei die untere Schicht aus verdünnter Schwefelsäure besteht und die obere den Äther enthält. Ausbeute 90 bis 95%.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Dichlordimethyläther ist eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck bei 105° C und bei 100 mm Hg bei 46° C siedet. Das spezifische Gewicht beträgt bei 20° C 1,315. Die Flüchtigkeit ist ziemlich hoch, bei 20° C 180000 mg/$m^3$. Die Dampfdichte ist 3,9.

Er ist unlöslich in Wasser, löst sich unter Wärmeentwicklung in Methyl- und Äthylalkohol und ist auch in Aceton und Benzol löslich (Tischtschenko).

Wie alle Verbindungen dieser Gruppe wird er leicht von Wasser zersetzt, wobei sich Formaldehyd und Salzsäure bildet[2]):

$$O{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{CH_2Cl} + HOH = 2\,HCl + 2\,CH_2O.$$

Auch die Luftfeuchtigkeit ruft diesen Zerfall hervor. Alkalien und Carbonate reagieren mit dem Dichlordimethyläther unter Bildung von

[1]) Norris, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 819, 1919.

[2]) Sonay, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **26**, 629, 1894; Ber. **27**, 336, 1894; Litterscheid, Ann. **316**, 177, 1901.

Metallchlorid und Formaldehyd. Ammoniak bildet indessen Hexamethylentetramin[1]).

Der Dichlordimethyläther verwandelt sich unter der Einwirkung von Chlor bei Sonnenlicht in Tri- oder Tetrachlormethyläther (Sonay). In Gegenwart wasserentziehender Stoffe, wie Zinkchlorid, reagiert er mit Benzol und bildet Benzylchlorid:

$$O<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix} + 2\,C_6H_6 = 2\,C_6H_5—CH_2Cl + H_2O.$$

Er greift Metalle nicht an.

Die untere Reizgrenze, das ist die kleinste Konzentration, die Tränen erzeugt, ist 14 mg/m³. Die Unerträglichkeitsgrenze 40 mg/m³. Das Tödlichkeitsprodukt ist: 500 (Müller).

## 2. Dibromdimethyläther, $O<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}$ (Mol.-Gew. = 204)

Wie die vorhergehende Verbindung hat auch der Dibromdimethyläther sehr begrenzte Verwendung im Kriege gefunden; er wurde entweder als Kampfstoff oder als Lösungsmittel für Arsine verwendet.

Man erhält ihn, wenn man Trioxymethylen mit Bromwasserstoff reagieren läßt[2]).

**Darstellung im Laboratorium**[3]). In einen Kolben von 300 cm³ werden 30 g Paraformaldehyd gebracht und mit 80 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) gemischt. Die erhaltene Mischung wird mit Eis abgekühlt und unter beständigem Umrühren 155 g fein pulverisiertes Natriumbromid in kleinen Mengen hinzugetan.

Man erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbad. Hierbei scheidet sich Paraformaldehyd ab, während an der Oberfläche eine ölige Schicht von Dibromdimethyläther schwimmt. Man trennt ab und reinigt durch Destillation.

**Industrielle Herstellung**[4]). Man bringt in einen säurebeständigen Behälter 6 Gewichtsteile 70%ige Schwefelsäure und 1 Teil Paraformaldehyd, rührt, und fügt, indem man die Temperatur zwischen 15 bis 20° C hält, langsam Ammoniumbromid mit einem Überschuß von 10% der berechneten Menge hinzu. Nach Beendigung dieser Operation, die etwa 48 Stunden erfordert, rührt man die Masse noch 5 bis 10 Stunden bei 30° C und trennt dann den Dibromdimethyläther ab. Ausbeute 70 bis 80%.

---

[1]) Brochet, A., Ann. Ch. Phys. (7) **10**, 299, 1897.
[2]) Tischtschenko, J. Russ. Ch. Ob. **46**, 705, 1914.
[3]) Stephen, J. Ch. Soc. **117**, 510, 1920.
[4]) Norris, l. c.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Der Dibromdimethyläther ist eine klare Flüssigkeit, die bei 154 bis 155° C siedet und bei — 34° C fest wird[1]). Sein spezifisches Gewicht ist sehr hoch, 2,2. Die Flüchtigkeit bei 20° C beträgt 21100 mg/m³. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,0009. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich dagegen leicht in Äther, Benzol und Aceton.

Wasser zersetzt den Äther unter Bildung von Bromwasserstoff und Formaldehyd nach der Gleichung:

$$O\!<\!\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!O = 2\,HCHO + 2\,HBr.$$

Dieser Zerfall wird in Gegenwart von alkalischen Lösungen (Tischtschenko) beschleunigt.

Durch Erwärmen mit Trioxymethylen und Wasser bildet sich bei 140° C Methylbromid und Ameisensäure. Der Äther reagiert energisch mit Alkoholen und Phenolen und wird bei gewöhnlicher Temperatur von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen (Henry).

Die kleinste, Tränenreiz erzeugende Konzentration ist 20 mg/m³. Die Unerträglichkeitsgrenze ist 50 mg/m³. Das Tödlichkeitsprodukt ist 400, also kleiner als das des Phosgens (Müller).

---

[1]) Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. (3) **26**, 615, 1894; Ber. **27**, 336, 1894.

Viertes Kapitel

# Halogenierte Ester organischer Säuren

## A. Gruppe der Ameisensäuremethylester

Diese Verbindungen bilden eine wichtige Gruppe der chemischen Kampfstoffe. Sie werden entweder allein oder in Mischungen mit anderen Kampfstoffen wie Phosgen, Chlorpikrin, Diphenylarsinchlorid usw. eingesetzt.

In Hinblick auf ihre chemische Struktur können die zu dieser Gruppe gehörenden Substanzen als Derivate des Methylesters der Chlorameisensäure angesehen werden,

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

bei stufenweiser Substituierung der Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Chlor:

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ COOCH_2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{l} Cl \\ | \\ COOCHCl_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} Cl \\ | \\ COOCCl_3 \end{array}$$

| Chlorameisensäure-monochlormethylester | Chlorameisensäure-dichlormethylester | Chlorameisensäure-trichlormethylester |
|---|---|---|

oder auch als Derivate des Methylesters der Monochlorkohlensäure

$$OC{<}^{OCH_3}_{Cl}$$

bei fortschreitender Substituierung der Wasserstoffatome der Methylgruppe mit Chloratomen.

Die Substanzen haben einen charakteristischen durchdringenden Geruch, tränenerzeugende und erstickende Eigenschaften. Es hat sich gezeigt, daß ihre zu Tränen reizenden Eigenschaften schwächer werden in dem Maße, wie sich die Zahl der Chloratome in der Methylgruppe erhöht, während die Giftigkeit anwächst. So ist z. B. das erste Produkt der Serie, der Chlorameisensäuremonochlormethylester ein aus-

geprägter Reizstoff, während das letzte Produkt der Serie, der Chlorameisensäuretrichlormethylester, im wesentlichen giftig ist und nur schwach zu Tränen reizt.

### 1. Chlorameisensäuremethylester, $CO<^{OCH_3}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 94,5)

Man erhält die Verbindung, indem man den Ameisensäuremethylester direkt chloriert. Gewöhnlich stellt man sie jedoch durch Einwirkung von Phosgen auf Methylalkohol her[1]):

$$COCl_2 + CH_3OH = CO<^{OCH_3}_{Cl} + HCl.$$

Während der Reaktion muß die Temperatur niedrig gehalten werden, um zu verhindern, daß der Prozeß nach der Gleichung verläuft:

$$COCl_2 + 2\,CH_3OH = CO<^{OCH_3}_{OCH_3} + 2\,HCl,$$

wobei Kohlensäuredimethylester, eine Verbindung von geringerer schädlicher Wirkung, gebildet wird.

**Darstellung im Laboratorium**[2]). In einen Kolben von 500 cm³ Inhalt und Stopfen mit zwei Bohrungen — durch deren eine ein Zuführungsrohr für Phosgen, durch die andere ein Ausflußrohr geht — werden 100 g Calciumcarbonat in Stücken, 100 g Methylalkohol und 100 cm³ Wasser gebracht. Dann läßt man Phosgen kräftig hindurchströmen, schüttelt stark und kühlt den Kolben außen mit Kältemischung. Das Calciumcarbonat löst sich langsam und der Inhalt des Kolbens sondert sich in zwei Schichten. Nach 2 bis 3 Stunden stellt man den Phosgenstrom ab und füllt die Flüssigkeit aus dem Kolben in einen Scheidetrichter mit kaltem Wasser um. Es bildet sich ein schweres, farbloses Öl, das sich von der wässerigen Schicht trennt. Man wäscht zweimal mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, destilliert, fraktioniert auf dem Wasserbad und sammelt die Fraktion, die zwischen 69 und 72° C übergeht.

**Industrielle Herstellung.** Nach einem französischen Verfahren wird die Reaktion zwischen Methylalkohol und Phosgen in einem großen Behälter ausgeführt, der außen gekühlt wird, damit die Temperatur während der Reaktion immer unter 30 bis 35° C bleibt. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird schnell entfernt, entweder dadurch, daß man durch das Reaktionsgemisch einen Strom indifferenten Gases schickt, oder daß man Calciumcarbonat hinzufügt.

---

[1]) Dumas, Ann. **15**, 39, 1835.

[2]) Nekrassow, Khimiija Otravljajusctscikh Vesctscestv S. 65. Leningrad 1929.

In deutschen Fabriken wurde der Methylester der Chlorameisensäure hergestellt, indem man in einen innen mit Blei ausgekleideten gußeisernen Kessel von etwa 3 $m^3$ Inhalt zuerst eine kleine Menge Äther und dann flüssiges Phosgen und wasserfreien Methylalkohol brachte. Die Temperatur wurde während der Reaktion so reguliert, daß sie nicht über $0^0$ C steigt. Ausbeute 80 bis 90% der theoretischen.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Der Chlorameisensäuremethylester ist eine klare Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck bei 71,4$^0$ C siedet. Das spezifische Gewicht bei 15$^0$ C beträgt 1,23; die Dichte des Dampfes 3,9 (Luft = 1).

Er zerfällt leicht unter Einwirkung von heißem Wasser und bildet Methylalkohol, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd nach der Gleichung[1]:

$$CO<^{OCH_3}_{Cl} + HOH \rightarrow CH_3OH + HCl + CO_2.$$

Er ruft starken Tränenreiz hervor, ist aber trotzdem nicht allein als Kampfstoff verwandt worden.

Der Chlorameisensäuremethylester wird heute in der Mischung „Zyklon B" verwandt.

## 2. Mono-, Di- und Trichlormethyl-Chlorameisensäureester

Alle diese Verbindungen erhält man durch Chlorieren der Ameisensäure oder der Chlorameisensäure in Gegenwart geeigneter Lichtquellen. Nach französischen[2]) Versuchen werden hierfür besonders Bogenlampen, Halbwattlampen und die Quarzquecksilberdampflampe empfohlen. Anscheinend ist wegen ihres Reichtums an ultravioletter Strahlung die letztere die vorteilhafteste. Im allgemeinen erhält man nach dieser Methode eine Mischung der drei Chlorderivate, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können.

| | Siedepunkt °C |
|---|---|
| Monochlorderivat . . . . . | 106,5—107 |
| Dichlorderivat . . . . . . | 110 —111 |
| Trichlorderivat . . . . . . | 127,5—128 |

Wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte ist die Trennung des Mono- von dem Dichlorderivat schwierig, während die Trennung des Trichlorderivats von dem Mono- und Dichlorderivat einfacher ist.

[1]) Röse, Ann. **205**, 229, 1880.
[2]) Grignard, C. R. **169**, 1074, 1919; A. Kling u. Mitarb., C. R. **169**, 1046, 1919.

**Darstellung im Laboratorium**[1]**.** In einen Kolben von 250 cm³ mit Rückflußkühler und Zuführungsrohr für Chlor werden 100 g Ameisensäuremethylester und 1 g Eisenchlorid gebracht und das Ganze gewogen. Dann erhitzt man den Inhalt bis zum Sieden und stellt den Chlorstrom an, wobei man den Kolben direktem Sonnenlicht aussetzt. Man reguliert Temperatur und Chlorstrom geeignet ein, wiegt ab und zu den Kolben mit Inhalt und erhält so die verschiedenen chlorierten Ester. Das Reaktionsprodukt wird schließlich durch fraktionierte Destillation gereinigt.

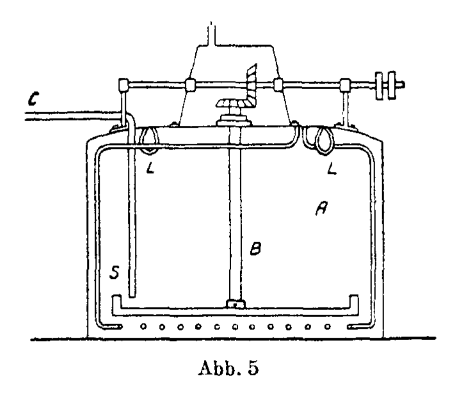


Abb. 5

**Industrielle Herstellung.** Die Chlorierung des Ameisensäuremethylesters (deutsches Verfahren) vollzieht sich in besonderen Kesseln *A* (Abb. 5) von 2 bis 3 m Durchmesser und 1,5 m Höhe mit Rührwerk *B*. Die Kessel sind aus Gußeisen, innen mit Blei ausgekleidet und mit einer Lage Porzellankacheln geschützt. Das Chlor wird am Boden des Kessels durch das Rohr *C* eingeleitet. Mit Hilfe von acht Osramlampen *L* von je 4000 Kerzen, die im oberen Teil des

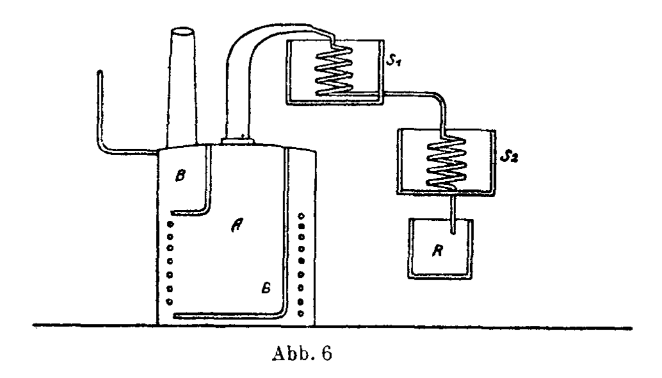


Abb. 6

Kessels angebracht sind, wird die Reaktion beschleunigt. Heizschlangen mit Wasserdampf oder elektrische Widerstände besorgen die Erwärmung des Reaktionsgemisches. Will man die schwächer chlorierten Derivate erhalten, so reguliert man die Reaktion geeignet ein und verwendet Lampen mit geringerer Lichtstärke.

[1]) Hentschel, J. pr. Ch. (2) **36**, 213—305, 1887; Florentin, Bull. Soc. Chim. **27**, 97, 1920.

Beschleunigt man jedoch die Chlorierung und verwendet Quecksilberlampen, so erhält man hauptsächlich das Trichlorderivat.

Nach der Chlorierung wird das erhaltene Produkt wiederholt destilliert in Kesseln *A*, die mit Porzellanplatten ausgekleidet sind (Abb. 6) und mittels Kupferschlangen *B* geheizt werden. Die bei tiefer Temperatur siedende Fraktion wird im Kühler $S_1$ (mit Wasserkühlung) und $S_2$ (mit Eiskühlung) kondensiert und in den Sammler *R* geleitet. Das höher chlorierte Produkt bleibt dagegen im Kessel *A* zurück und wird von da in besondere Behälter abgefüllt.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Die Chlorderivate des Chlorameisensäuremethylesters sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeiten, die sehr eng beieinanderliegende Siedepunkte haben. Sie lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln, werden alle von Wasser auch in der Kälte hydrolysiert und reagieren leicht mit verschiedenen Verbindungen.

*a) Chlorameisensäuremonochlormethylester*, $CO\!<\!{}^{OCH_2Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 128,9) ist eine bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Er siedet unter normalem Druck bei 106,5 bis 107° C und bei 100 mm Hg bei 52,5 bis 53° C. Das spez. Gew. ist bei 15° C 1,465, die Dampfdichte 4,5 (Luft = 1). Der Dampfdruck bei 10° C beträgt 3,6 mm und bei 20° C 5,6 mm.

Der Chlorameisensäuremonochlormethylester wird von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Diese Zersetzung verläuft schneller und vollständiger in heißem Wasser oder bei Gegenwart von Alkali. Dabei bildet sich Formaldehyd, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$CO\!<\!{}^{OCH_2Cl}_{Cl} + H_2O = HCHO + 2\,HCl + CO_2.$$

Dieses Verhalten des Monochlorderivats wird beim Nachweis und bei der quantitativen Bestimmung in der Luft und in Industrieprodukten (s. S. 77) benutzt.

Er reagiert bei 90 bis 100° C mit Natriumjodid, wobei Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entweicht[1]).

Eisenchlorid und wasserfreies Aluminiumchlorid zersetzen die Verbindung auch in der Kälte. In der Wärme (etwa 70° C) verläuft die Reaktion schneller und führt zur Bildung von Phosgen[2]) nach der Gleichung:

$$CO\!<\!{}^{OCH_2Cl}_{Cl} \longrightarrow COCl_2 + CH_2O.$$

---

[1]) A. Kling u. D. Florentin, Ann. d. Chim. (2) **13**, 44, 1920.
[2]) A. Kling u. D. Florentin, C. R. **169**, 1166, 1919.

Der Ester reagiert energisch mit Alkoholen unter Bildung von Salzsäure und des entsprechenden Monochlormethylkohlensäureesters:

$$CO{<}^{OCH_2Cl}_{Cl} + R{-}OH = CO{<}^{OCH_2Cl}_{OR} + HCl.$$

Mit Natriumphenolat reagiert er schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet Natriumchlorid und Monochlormethylphenylkohlensäureester:

$$CO{<}^{OCH_2Cl}_{Cl} + C_6H_5{-}ONa = CO{<}^{OCH_2Cl}_{OC_6H_5} + NaCl.$$

Die Giftigkeit des Chlorameisensäuremonochlormethylesters ist relativ gering; dagegen ist sein Reizvermögen auf die Augen beachtlich: Die geringste Tränenreiz erzeugende Konzentration liegt bei 2 mg pro $m^3$ Luft, die Unerträglichkeitsgrenze bei 50 mg/$m^3$ [Flury[1]].

b) *Chlorameisensäuredichlormethylester*, $CO{<}^{OCHCl_2}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 163,4)

Farblose Flüssigkeit, die bei einem Druck von 760 mm bei 110 bis 111° C und bei 100 mm Hg bei 54 bis 55° C siedet. Das spez. Gew. bei 15° C ist 1,56, die Dampfdichte 5,7 (Luft = 1). Der Dampfdruck als Funktion der Temperatur hat folgenden Verlauf:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|
| 10 | 3,6 |
| 20 | 5 |
| 30 | 6 |

Diese Verbindung zerfällt bei der Berührung mit Wasser nach der Gleichung:

$$Cl{-}COOCHCl_2 + H_2O = CO + CO_2 + 3\,HCl.$$

Die Hydrolyse verläuft bereits in der Kälte ziemlich schnell und wird durch Erwärmen, mehr noch durch Hinzufügen von Alkali beschleunigt.

Der Chlorameisensäuredichlormethylester reagiert in der Kälte mit Kaliumjodid unter Abscheidung von Jod nach der Formel[2]):

$$CO{<}^{OCHCl_2}_{Cl} + 3KJ = 3KCl + HJ + 2CO + J_2.$$

Diese Reaktion ist für den Chlorameisensäuredichlormethylester charakteristisch.

---

1) Flury, Z. f. ges. Exp. Med. 13, 567, 1921.
2) A. Kling u. D. Florentin, l. c.

Eisenchlorid und wasserfreies Aluminiumchlorid zersetzen die Substanz langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 80° C unter Bildung von Kohlendioxyd und Chloroform nach der Gleichung[1]):

$$Cl-COOCHCl_2 \longrightarrow CO_2 + CHCl_3.$$

Wie die vorhergehende Verbindung reagiert er mit Alkoholen unter Bildung von Chlorwasserstoff und dem entsprechenden Dichlormethylkohlensäureester:

$$CO{<}^{OCHCl_2}_{Cl} + R-OH = CO{<}^{OCHCl_2}_{OR} + HCl.$$

Mit Natriumphenolat bildet er Natriumchlorid und Dichlormethylphenylkohlensäureester:

$$CO{<}^{OCHCl_2}_{Cl} + C_6H_5ONa = NaCl + CO{<}^{OCHCl_2}_{OC_6H_5}.$$

Anilin, in Wasser oder Benzol gelöst, reagiert mit diesem Derivat unter Bildung von Diphenylharnstoff und Formanilid nach der Beziehung:

$$CO{<}^{OCHCl_2}_{Cl} + 3C_6H_5-NH_2 = CO{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + CO{<}^{NHC_6H_5}_{H} + 3HCl.$$

Der Chlorameisensäuredichlormethylester reizt weniger stark als die vorhergehende Verbindung, ist aber giftiger. Die Unerträglichkeitsgrenze beträgt 75 $mm^3/m^3$ (Flury).

*c) Chlorameisensäuretrichlormethylester*, $CO{<}^{OCCl_3}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 197,85)

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem, leicht an Phosgen erinnerndem Geruch; ist auch unter dem Namen Diphosgen bekannt.

Unter normalem Druck siedet er bei 127,5 bis 128° C und bei 18 mm Hg bei 41° C. Wird bei — 57° C fest. Das spez. Gew. bei 15° C ist 1,65 und die Dampfdichte 6,9 (Luft = 1). Der Brechungskoeffizient bei 22° C beträgt 1,45664.

Der Dampfdruck und die dazugehörige Flüchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen sind (Herbst):

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Flüchtigkeit mg/m³ | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Flüchtigkeit mg/m³ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | — | 13 700 | 20 | 10,3 | 53 200 |
| 10 | 5 | — | 30 | 16,3 | — |

Er löst sich in Benzol und in vielen anderen organischen Lösungsmitteln. Bei Zimmertemperatur lösen sich 24 Gewichtsteile Phosgen.

[1]) Grignaud, Rirat, C. R. **169**, 1074 u. 1143, 1919.

Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen (300°) unter Bildung von Phosgen nach der Gleichung [1]:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<Cl} \longrightarrow 2CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<Cl}{<Cl}.$$

Dieser Zerfall findet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn der Chlorameisensäuretrichlormethylester mit porösen Substanzen, wie aktive Kohle oder Eisenoxyd [2], in Berührung gebracht wird.

Chlorameisensäuretrichlormethylester reagiert mit Wasser in der Kälte sehr schwach, schneller jedoch in der Wärme oder in Gegenwart von Alkalien unter Bildung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff:

$$Cl-COOCCl_3 + 2H_2O = 2CO_2 + 4HCl.$$

Erhitzt man bis zum Sieden, so zerfällt er mit Alkalicarbonaten unter Bildung von Natriumchlorid und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

$$Cl-COOCCl_3 + 2Na_2CO_3 = 4NaCl + 4CO_2.$$

Mit Ammoniak reagiert er energisch unter Bildung von Ammoniumchlorid und Harnstoff:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<Cl} + 8NH_3 = 4NH_4Cl + 2CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH_2}{<NH_2}.$$

Er reagiert in gleicher Weise wie Phosgen mit Hexamethylentetramin unter Bildung eines Additionsproduktes von der Formel:

$$(CH_2)_6N_4 \cdot COCl_2.$$

Eisenchlorid und wasserfreies Aluminiumchlorid zersetzen den Chlorameisensäuretrichlormethylester in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd [3]:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<Cl} \longrightarrow CCl_4 + CO_2.$$

Mit Alkoholen liefert er in Analogie zu den anderen Verbindungen dieser Gruppe den entsprechenden Trichlormethylkohlensäureester:

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<Cl} + R-OH = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<OR} + HCl.$$

Mit Anilin im Überschuß reagiert der Chlorameisensäuretrichlormethylester in gleicher Weise wie das Phosgen, indem er sich quantitativ in symmetrischen Diphenylharnstoff umwandelt [4].

$$CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCCl_3}{<Cl} + 4C_6H_5-NH_2 = 2CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<NHC_6H_5}{<NHC_6H_5} + 4HCl.$$

---

[1] Cahour, Ann. Chim. Phys. 1847, S. 352.
[2] H. P. Hood u. H. Murdock, J. Phys. Ch. **23**, 498, 1919.
[3] Kling u. Mitarb., l. c.
[4] Hentschel, J. pr. Ch. (2) **36**, 310, 1887.

Ist dagegen zu wenig Anilin vorhanden, so bildet sich eine Mischung von Phenylisocyanat und ein Ameisensäurederivat nach der Gleichung:

$$CO<^{OCCl_3}_{Cl} + 2C_6H_5NH_2 = C\lessgtr^{N-C_6H_5}_{O} + C_6H_5-NH-COCl + 3HCl.$$

Wie die vorhergehenden Verbindungen reagiert er auch mit Natriumphenolat unter Bildung von Natriumchlorid und Trichlormethylphenylkohlensäureester:

$$CO<^{OCCl_3}_{Cl} + C_6H_5-ONa = CO<^{OCCl_3}_{OC_6H_5} + NaCl.$$

Er reagiert außerdem mit Benzol unter Bildung von Benzophenon:

$$OC<^{OCCl_3}_{Cl} + 4C_6H_6 = 2CO<^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 4HCl.$$

Er greift Eisen nicht an, kann daher direkt in Geschosse abgefüllt werden.

Der Chlorameisensäuretrichlormethylester hat geringere Reizwirkung als die anderen Verbindungen dieser Serie. Die geringste Konzentration, die Reizwirkungen hervorrufen kann, ist 5 mg/m³ Luft (Müller). Die Unerträglichkeitsgrenze ist 40 mg/m³. Das Tödlichkeitsprodukt ist etwas größer als das des Phosgens, nämlich 500.

**Nachweis.** Beim Nachweis der verschiedenen Chlorverbindungen des Chlorameisensäuremethylesters kann man die verschiedene Form ihrer Reaktion mit Alkalien benutzen. Die hier beschriebene Methode wurde von Hentschel Ende 1887 angegeben und wird noch heute verwendet[1]).

**Nachweis des Chlorameisensäuremonochlormethylesters.** Der Chlorameisensäuremonochlormethylester zerfällt, wenn er in der Kälte mit Wasser oder besser noch mit verdünnter Natronlauge behandelt wird, nach folgender Gleichung:

$$Cl-COOCH_2Cl + H_2O = CH_2O + CO_2 + 2HCl.$$

Er bildet Formaldehyd, das leicht mit Hilfe einer der gewöhnlichen Nachweisereaktionen (z. B. Schiffsche Reaktion) nachgewiesen werden kann.

Da die anderen Chlorderivate des Chlorameisensäuremethylesters kein Formaldehyd bilden, wenn sie unter diesen Bedingungen mit Natronlauge reagieren, hat man damit die Möglichkeit, den Nachweis des Monochlorderivates auch in Gegenwart des Di- und Trichlormethylchlorameisensäureesters durchzuführen.

---

[1]) Hentschel, J. pr. Ch. (2) **36**, 99 u. 305, 1887.

**Nachweis des Chlorameisensäuredichlormethylesters.** Der Chlorameisensäuredichlormethylester zerfällt bei Behandlung mit Wasser oder mit alkalischen Lösungen nach der Gleichung

$$Cl{-}COOCHCl_2 + H_2O = CO + CO_2 + 3HCl$$

und entwickelt zum Unterschied gegen die anderen Derivate Kohlenoxyd. Man wendet eine der bekannten Methoden zum Kohlenoxydnachweis auf das Gas an, das sich bei der Untersuchung während der Behandlung mit einem Alkali bildet, und kann so das Vorhandensein von Chlorameisensäuredichlormethylester feststellen.

**Nachweis des Chlorameisensäuretrichlormethylesters.** Man kann diese Verbindung unter Benutzung ihrer Reaktion mit Anilin nachweisen. Wie beim Phosgen bildet sich ein weißer kristalliner Niederschlag von Diphenylharnstoff, der dann durch mikroskopische Prüfung (rhombische Prismen) oder durch Bestimmung des Schmelzpunktes (236° C) nachgewiesen werden kann.

**Quantitative Bestimmung.** Die quantitative Bestimmung der Chlorderivate des Chlorameisensäuremethylesters wird unter Benutzung ihrer oben angeführten Nachweismethoden ausgeführt[1]).

**Quantitative Bestimmung des Chlorameisensäuremonochlormethylesters.** Nach Delepine zersetzt man den Chlorameisensäuremonochlormethylester mit Alkali und bestimmt die Menge des entstehenden Formaldehyds. Man nimmt etwa 0,4 cm³ der zu prüfenden Substanz und wiegt sie genau. Dann bringt man sie in ein Kölbchen von 125 cm³ mit 50 cm³ normaler Natronlauge, schließt mit einem Stopfen und schüttelt, läßt eine halbe Stunde stehen und füllt bis zum Volumen auf.

Dann entnimmt man 25 cm³ der erhaltenen alkalischen Flüssigkeit und füllt sie in ein Becherglas und läßt n/10 Jodlösung im Überschuß hinzutropfen, schüttelt und läßt etwa 20 Minuten stehen. Die sich abspielende Reaktion ist folgende:

$$CH_2O + J_2 + 3NaOH = HCOONa + 2NaJ + 2H_2O.$$

Dann fügt man einen cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hinzu und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat [Leerprobe empfehlenswert[2])].

Der Prozentgehalt an Aldehyd ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\%\,CH_2O = \frac{N \cdot 0{,}0015 \cdot 5 \cdot 100}{P} = \frac{0.75N}{P},$$

---

[1]) M. Delepine, Bull. Soc. Chim. (4) **27**, 39, 1920.

[2]) Methode ist von Romijin vorgeschlagen worden. Z. Anal. Ch. **36**, 18, 1897.

wobei *N* die Zahl der gebrauchten cm³ Jod und *P* das Gewicht der entnommenen Substanzmenge bedeutet.

Aus diesem Wert ergibt sich der in der Probe bei der Untersuchung vorhandene Gehalt an $Cl—COOCH_2Cl$, da man weiß, daß einem Mol Formaldehyd ein Mol Chlorameisensäuremonochlormethylester entspricht:

$$Cl-COOCH_2Cl + H_2O = CH_2O + CO_2 + 2HCl.$$

**Quantitative Bestimmung des Chlorameisensäuredichlormethylesters.** Nach Delepine zersetzt man den Chlorameisensäuredichlormethylester mit Alkali und bestimmt das Volumen des sich entwickelnden Kohlenoxyds. Man bringt 0,3 bis 3,5 g der zu prüfenden Substanz in ein Quecksilberureometer und läßt von oben in den Apparat 10 cm³ 4 n Natron- oder Kalilauge fließen. Es entwickelt sich dann Kohlenoxyd, das man sammelt und mißt. Das Volumen des Kohlenoxyds gibt den $Cl—COOCHCl_2$-Gehalt, wenn man berücksichtigt, daß einem Mol Kohlenoxyd ein Mol Chlorameisensäuredichlormethylester entspricht:

$$Cl—COOCHCl_2 + H_2O = CO_2 + CO + 3HCl.$$

**Quantitative Bestimmung des Chlorameisensäuretrichlormethylesters.** Die quantitative Bestimmung des Trichlorderivates verläuft genau so wie die schon oben beschriebene quantitative Analyse des Phosgens mit Anilin (s. S. 57 und 60).

**Quantitative Bestimmung des Ameisensäuremonochlormethylesters in Gegenwart von Chlorameisensäuremonochlormethylester.** Bei industriellen Analysen kommt es oft vor, daß man die Menge chlorierten Chlorameisensäureesters bestimmen muß, die man erhält, wenn man Ameisensäuremethylester chloriert, d. h. die erhaltenen Produkte enthalten noch H der Gruppe $HC—(HCOOCH_3)$, das nicht durch Chlor substituiert worden ist.

Die von Delepine[1]) angegebene Methode zur Ausführung dieser Analyse benutzt die Verschiedenheit des Zerfalls der Chlorderivate des Chlorameisensäuremethylesters und der Chlorderivate des Ameisensäuremethylesters, bei Behandlung mit alkalischen Lösungen. Wie bereits erwähnt, zerfällt der Chlorameisensäuremonochlormethylester bei der Behandlung mit Alkali unter Bildung von Formaldehyd, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff, nach der Formel:

$$Cl—COOCH_2Cl + H_2O = CH_2O + 2HCl + CO_2.$$

Dagegen bilden bekanntlich die chlorierten Ameisensäuremethylester bei der Hydrolyse Ameisensäure, Formaldehyd und Chlorwasserstoff:

$$H-COOCH_2Cl + H_2O = HCOOH + CH_2O + HCl.$$

[1]) Delepine, l. c.

Man unterwirft die zu untersuchende Substanz der Hydrolyse und bekommt Ameisensäure, von deren Menge man auf die Menge des nicht chlorierten Ameisensäuremethylesters in dem zu untersuchenden Produkt schließen kann.

Die Bestimmung der Ameisensäure kann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erfolgen[1]):

$$2KMnO_4 + 3HCOOK + KOH = 3K_2CO_3 + 2MnO(OH)_2.$$

Da bei dieser Methode das Kaliumpermanganat auch das Fomaldehyd oxydiert, das durch die Hydrolyse des Chlorameisensäuremonochlormethylesters gebildet wird, so muß das Aldehyd vorher durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt werden. Zieht man von der Zahl der $cm^3$ gebrauchter Permanganatlösung die doppelte Zahl der $cm^3$ der zur Dosierung des Aldehyds gebrauchten Jodlösung ab (deshalb, weil das Formaldehyd bei der Oxydation mit Permanganat das Doppelte an Sauerstoff braucht wie die Ameisensäure), so erhält man die Anzahl $cm^3$ Permanganat, die der vorhandenen Ameisensäure entsprechen, und kann auf die Menge des nicht chlorierten Ameisensäuremethylesters schließen.

## B. Gruppe der Essigsäureäthylester

Die Halogenderivate des Essigsäureäthylesters sind schon seit langer Zeit bekannt und werden noch heute im Laboratorium und in der Industrie bei organisch-synthetischen Operationen verwendet. Sie reizen die Augen stark und fanden deshalb im Kriege 1914—18 als Kampfstoffe Verwendung.

Diese Verbindungen werden gewöhnlich durch Veresterung von Äthylalkohol mit den entsprechenden Säuren: Monochloressigsäure, Bromessigsäure usw. und unter Verwendung von Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens hergestellt. Die Säure reagiert zuerst mit dem Alkohol unter Bildung von Äthylschwefelsäure:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + SO_2{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix},$$

die sich dann unter Bildung des Esters mit der Monohalogensäure vereinigt:

$$SO_2{<}\begin{matrix}O{\cdot}C_2H_5\\OH\end{matrix} + CH_2Cl-COOH = H_2SO_4 + \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Die Ester haben ein sehr schwach an den Molekülrest gebundenes Halogenatom, das durch Einwirkung von Wasser, alkalischen Lösungen oder Ammoniak leicht ausgetrieben wird. Diese Instabilität setzt natürlich den Wert der Substanzen als Kampfstoffe stark herab.

---

[1]) Smith, Analyst **21**, 148, 1896.

**1. Chloressigsäureäthylester,** $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array}$ (Mol.-Gew. = 122)

Der Chloressigsäureäthylester wird dargestellt, indem man Chloräthylchlorid mit Alkohol reagieren läßt[1]), oder besser, indem man Äthylalkohol auf Monochloressigsäure einwirken läßt:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CHCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

**Darstellung im Laboratorium**[2]**).** In einen Kolben von etwa 200 $cm^3$ mit Rückflußkühler bringt man 75 g Monochloressigsäure, 45 g 95%igen Äthylalkohol und 10 g Schwefelsäure (Dichte = 1,84). Man schüttelt um und erwärmt etwa 5 bis 6 Stunden lang auf dem Wasserbad auf 100° C. Hiernach läßt man abkühlen, füllt das Reaktionsprodukt in einen Scheidetrichter mit etwa 150 $cm^3$ kalten Wassers und trennt die den Chloressigsäureäthylester enthaltende Schicht ab. Man wäscht noch einmal mit Wasser und unterwirft das Produkt einer fraktionierten Destillation.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Der Chloressigsäureäthylester ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 143,5° C bei einem Druck von 758 mm Hg siedet (Willm), und bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur zerfällt[3]). Das spez. Gew. beträgt bei 20° C 1,1585. Die Dampfdichte ergab sich experimentell zu 4,46 (Willm), berechnet zu 4,23.

Er wird von Alkalien und von heißem Wasser leicht zersetzt.

Bei diesem Zerfall findet außer einer Verseifung des Esters:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + C_2H_5OH,$$

eine Substituierung des Halogens der Gruppe $-CH_2Cl$ durch eine Hydroxylgruppe und Bildung der entsprechenden Oxysäure:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + HOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + HCl,$$

statt.

Er reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Chloracetamid:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + NH_3 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CONH_2 \end{array} + H_2O.$$

---

[1]) Willm, Ann. **102**, 109, 1857.

[2]) Conrad, Ann. **188**, 218, 1877.

[3]) Vandervelde, Ch. Zentr. 1898, I, S. 438.

Er brennt mit leuchtend grüner Flamme.

Der Chloressigsäureäthylester fand während des Krieges nur beschränkt Anwendung als Kampfstoff, wurde dagegen in großer Menge für die Fabrikation zweier anderer Substanzen mit besseren Kampfstoffeigenschaften hergestellt, des Brom- und Jodessigsäureäthylesters.

## 2. Bromessigsäureäthylester, $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ (Mol.-Gew. = 167)

Dieser Ester gilt nach Meyer[1]) als die Substanz, die zuerst im Gaskampf Verwendung fand (Ende 1914). In der ersten Zeit wurde er in Handgranaten verwandt, später zogen es die Franzosen vor, ihn in Geschosse zu füllen.

Gewöhnlich stellt man ihn durch die Einwirkung von Brom auf Essigsäure in Gegenwart von rotem Phosphor und unter Zusatz von Äthylalkohol[2]) her. Es bildet sich zuerst Phosphorpentabromid, das mit Essigsäure unter Bildung von Acetylbromid reagiert nach der Beziehung:

$$CH_3COOH + PBr_5 = POBr_3 + HBr + CH_3-COBr.$$

Dieses Bromid reagiert dann mit dem übrigen Brom:

$$CH_3COBr + Br_2 = HBr + CH_2Br—COBr,$$

unter Bildung von Bromacetylbromid, das mit Alkohol den Ester gibt:

$$CH_2Br-COBr + C_2H_5OH = HBr + CH_2Br-COOC_2H_5.$$

**Darstellung im Laboratorium**[3]). Ein Kolben von etwa 200 $cm^3$ wird mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter führt, durch die andere ein Kühler, dessen oberer Teil mit Hilfe eines Glasrohres mit einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten kleinen Kolben verbunden ist (in der Weise, daß aber das Rohr nicht ins Wasser ragt). In diesen Kolben bringt man 30 g Eisessig und 3,9 g roten Phosphor. Man schüttelt stark, kühlt mit Wasser und fügt mit Hilfe des Tropftrichters langsam 50 g Brom hinzu, erwärmt dann auf dem Wasserbad bis 60 bis 65° C und gibt in kleinen Mengen weitere 85 g Brom hinzu. Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man von neuem auf dem kochenden Wasserbad, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört. Nunmehr kühlt man den Kolben auf etwa 0° C ab und setzt unter beständigem Schütteln und in kleinen Mengen 35 g absoluten Äthylalkohol mit Hilfe des Tropftrichters hinzu. Dann fügt man außerdem 6 g Schwefelsäure hinzu, schüttelt und erwärmt 2 Stunden lang auf dem kochenden Wasser-

[1]) Meyer, l. c.

[2]) Selinski, Ber. **20**, 2026, 1887; Perkin, Ann. **108**, 110, 1858.

[3]) Auwers und Bernhardi, Ber. **24**, 2216, 1891; Naumann, Ann. **129**, 268, 1864.

bad. Hierauf kühlt man den Kolben ab und schüttet das Reaktionsprodukt in Wasser. Man trennt die ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet sie mit Chlorcalcium und destilliert, wobei man die zwischen 155 und 175° siedende Fraktion auffängt. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der theoretischen.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Der Bromessigsäureäthylester ist eine klare Flüssigkeit, die unter normalem Druck bei 168,7° C siedet[1]). Sein spez. Gew. ist bei 4° C 1,53. Im Dampfzustand hat er eine Dichte von 5,8. Er ist unlöslich in Wasser.

Die Verbindung ist chemisch wenig stabil. Sie wird von Wasser teilweise zersetzt und vollständig von siedender Natron- oder Kalilauge. Die Hydrolyse verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_2Br{-}COOC_2H_5 + 2NaOH = CH_2OH{-}COONa + C_2H_5OH + NaBr.$$

Der Bromessigsäureäthylester zerfällt beim Behandeln mit Quecksilberäthyl bei 150° C nach folgender Gleichung[2]):

$$CH_2Br{-}COO{-}C_2H_5 + Hg(C_2H_5)_2$$
$$= C_2H_5HgBr + CH_3{-}COOC_2H_5 + C_2H_4.$$

Diese Substanz muß wegen ihres relativ hohen Siedepunktes und ihrer niedrigen Flüchtigkeit so in Geschossen verfeuert werden, daß sie bei deren Detonation vernebelt wird.

Bromessigsäureäthylester greift Eisen nicht an.

Die Unerträglichkeitsgrenze für den Menschen ist 40 g pro m³ Luft (Flury). Die kleinste Konzentration, die noch Augenreiz hervorruft, ist 10 mg/m³. Das Tödlichkeitsprodukt ist 3000.

### 3. Jodessigsäureäthylester, $\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ COO \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Mol.-Gew. = 214)

Der Jodessigsäureäthylester wurde auf Seiten der Alliierten insbesondere in Mischung (10%) mit Chlorpikrin in Geschossen eingesetzt.

Die Darstellung der Verbindung kann nicht wie bei den vorhergehenden durch Veresterung der Jodessigsäure mit Äthylalkohol erfolgen. Man muß vom Chlor- oder Bromessigsäureäthylester ausgehen, aus dem man dann durch Reaktion mit Jodkali das Jodderivat erhält.

**Darstellung im Laboratorium**[3]). Man löst in einem Kolben mit Rückflußkühler 25 g Chloressigsäureäthylester mit 150 cm³ Alkohol, fügt dann 35 g Kaliumjodid, 25 cm³ Wasser hinzu und erwärmt unter häufigem

[1]) Perkin, J. Ch. Soc. **65**, 427, 1894.
[2]) Sell und Lipmann, Z. f. Chem. 1886, S. 724.
[3]) Perkin und Duppa, Ann. **112**, 125, 1859.

Schütteln auf dem Wasserbad auf 40 bis 50° C. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen schüttet man die Mischung in einen Scheidetrichter mit etwa 200 $cm^3$ Wasser, trennt die ölige Schicht ab, trocknet und destilliert.

Um den Zerfall des Produktes zu verhindern, muß die Darstellung des Jodessigsäureäthylesters im Dunkeln vorgenommen werden.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Der Jodessigsäureäthylester ist eine farblose Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 179° siedet und bei einem Druck von 16 mm bei 76 bis 78° C[1]). Sein spez. Gew. beträgt 1,8.

Der Dampfdruck hat als Funktion der Temperatur folgenden Verlauf:

| | |
|---|---|
| bei 10° C | 0,28 mm Hg |
| „ 20 | 0,54 „ „ |
| „ 30 | 0,87 „ „ |

Die Dampfdichte ist 7,4. Die Flüchtigkeit bei 20° C ist 3100 $mg/m^3$ (Müller). Wie die meisten Jod enthaltenden Verbindungen zersetzt er sich leicht an der Luft und im Licht, wobei er sich durch ausgeschiedenes Jod braun färbt.

Er wird in der Kälte von Wasser und alkalischen Lösungen sehr langsam zersetzt, schneller jedoch in der Wärme[2]). Die Reaktion geht in folgender Weise:

$$CH_2J-COOC_2H_5 + 2NaOH = NaJ + CH_2OH-COONa + C_2H_5OH.$$

Der Jodessigsäureäthylester reagiert auch leicht mit Natriumthiosulfat. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Slator[3]) untersucht worden.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird der Ester vollkommen zersetzt[4]).

Dieser Ester wurde im Kriege wegen seiner geringen Flüchtigkeit selten allein eingesetzt, meistens dagegen mit Alkohol oder mit Essigsäureäthylester verdünnt.

Er wirkt besonders stark auf die Augen, jedoch scheint es, daß seine Reizwirkung auf die Jodessigsäure und nicht auf den Jodwasserstoff zurückzuführen ist.

Die kleinste Konzentration, die Augenreiz hervorzurufen vermag, ist nach Fries 1,4 mg pro $m^3$ Luft. Die Unerträglichkeitsgrenze ist 15 $mg/m^3$. Tödlichkeitsprodukt 1500.

---

[1]) Tiemann, Ber. **31**, 825, 1898.
[2]) Butlerow, Ber. **5**, 479, 1872.
[3]) Slator, J. Ch. Soc. **87**, 482, 1905.
[4]) Nef, Ann. **298**, 353, 1897.

Fünftes Kapitel

# Ester der aromatischen Reihe

Werden die Homologen des Benzols — Toluol, Xylol usw. — der Halogenierung unterworfen, so können sie zwei Reihen von Verbindungen mit sehr verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften bilden, je nachdem, ob das Halogenatom in die Seitenkette oder in den Benzolring eintritt. So hat sich ergeben, daß die Verbindungen mit dem Halogenatom in der Seitenkette, wie z. B. das Benzylchlorid (I), wirkungsvolle Tränenreizstoffe sind, während die mit dem Halogenatom im Ring, wie z. B. das Orthochlortoluol (II), keine Reizwirkung besitzen.




Bei der Herstellung der Kampfstoffe dieser Gruppe ist es deshalb erforderlich, die als zweckmäßig festgelegten Anweisungen genau einzuhalten, um das Halogen an die Seitenkette anzulagern und nicht an den Ring. Deshalb ist es gewöhnlich ratsam, die Halogenierung entweder bei der Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs oder unter dem Einfluß einer an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquelle auszuführen (Sonnenlicht, Quecksilberlampe usw.). Die Versuche, Katalysatoren anzuwenden, haben kein günstiges Ergebnis gehabt; vielmehr zeigte sich, daß die Katalysatoren wohl die Halogenierung beschleunigen, andererseits aber das Halogen sich auch dann an den Kern anlagern lassen, wenn der Prozeß bei der Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffs verläuft.

Die Untersuchung der biologischen Eigenschaften der halogenierten Verbindungen ergab ferner, daß ihre lacrimogenen Eigenschaften sich mit zunehmendem Atomgewicht des in ihnen enthaltenen Halogenatoms verstärken; d. h. daß die jodierten Verbindungen biologisch stärker wirksam sind als die bromierten, und diese mehr als die chlorierten.

Im Kriege 1914—1918 fanden diese Substanzen nur beschränkt Verwendung, weil einmal das Ausgangsprodukt für ihre Herstellung (Toluol)

sich als zu teuer erwies, zum andern, weil sie bald in ihrer lacrimogenen Wirkung von anderen Substanzen übertroffen wurden.

Untersuchungen aus dem letzten Abschnitt des Krieges und aus der Nachkriegszeit lassen erkennen, daß die Einführung gewisser Atomgruppen in das Molekül dieser Substanzen ihre schädliche Eigenschaft beträchtlich steigert. Als besonders wirksam erwies sich der Eintritt der $NO_2$-Gruppe in den Benzolkern in Orthostellung zur Halogen enthaltenden Seitenkette. Desgleichen die Einführung der CN-Gruppe in die halogenierte Seitenkette.

Unter den Halogenderivaten, die die $NO_2$-Gruppe enthalten, zeigten das Orthonitrobenzylchlorid (I) und das Orthonitrobenzylbromid (II) Reizwirkung auf die Augen, die stärker war als die der entsprechenden einfachen Halogenderivate:

$CH_2Cl$ / $NO_2$ (I)    $CH_2Br$ / $NO_2$ (II)

Man erhält sie leicht durch Halogenieren des Nitrotoluols oder durch Nitrieren der entsprechenden Halogenderivate des Toluols[1]). Ferner wurde beobachtet, daß die Einführung der $NO_2$-Gruppe den Verbindungen blasenziehende Eigenschaften verleiht[2]).

Die Untersuchung von Verbindungen mit einer CN-Gruppe in der das Halogenatom enthaltenden Seitenkette führte zu sehr wirksamen Augenreizstoffen, wie Chlorbenzylcyanid[3]), und mehr noch Brombenzylcyanid. Diese letzte Verbindung wird im Kapitel „Cyanverbindungen" beschrieben (s. S. 134).

## 1. Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$ (Mol.-Gew. = 126,51)

Das Benzylchlorid wurde im Jahre 1853 von Cannizzaro[4]) dargestellt, indem er gasförmigen Chlorwasserstoff auf Benzylalkohol einwirken ließ. Es ist besonders bekannt durch seine Verwendung bei organischen Synthesen. Während des Krieges wurde es als Kampfstoff verwandt, jedoch nur für kurze Zeit. Heute ist es wichtig als Ausgangssubstanz für die industrielle Herstellung des Brombenzylcyanids.

---

[1]) Moureu, Bull. Soc. Chim. **29**, 1006, 1921.

[2]) Nekrassow, l. c.

[3]) Michael, Ber. **25**, 1679, 1892. Chrzaszczewska, Popiel, Roczniki Chemij **7**, 74, 1924.

[4]) Cannizzaro, Ann. **88**, 130, 1853.

**Darstellung im Laboratorium.** Das Benzylchlorid kann im Laboratorium durch Einwirkung von Chlor auf Toluol dargestellt werden.

In einen Kolben von etwa 250 $cm^3$ bringt man 100 g Toluol und 5 g Phosphorpentachlorid und wiegt das Ganze. Man steckt einen Rückflußkühler auf den Hals des Kolbens, erwärmt bis zum Beginn des Siedens und läßt gleichzeitig in das Reaktionsgemisch einen starken, trockenen Chlorstrom eintreten. Dies wird solange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens sich auf etwa 35 g vermehrt hat, d. h. bis ein Grammatom Chlor absorbiert worden ist. Die Absorption des Chlors wird durch Einwirkung von Sonnenlicht beschleunigt.

Das Produkt wird dann fraktioniert destilliert. Zuerst geht das unverändert gebliebene Toluol über und dann zwischen 160 und 190° C das Chlorbenzyl, das durch weiteres Fraktionieren gereinigt wird.

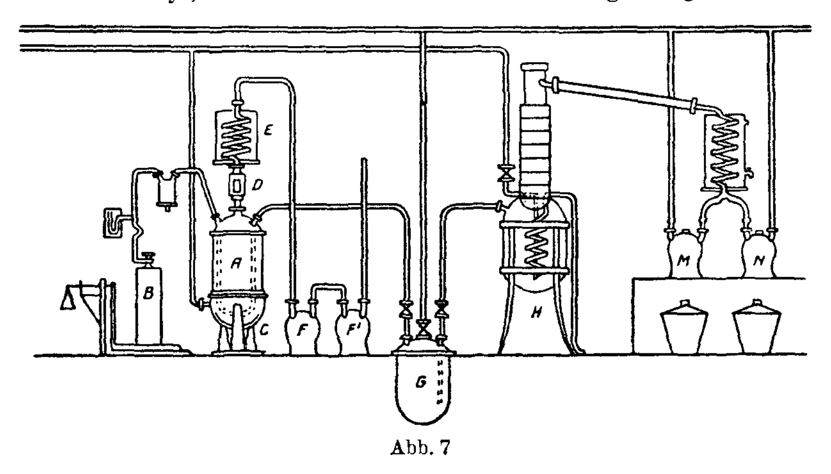



Abb. 7

**Industrielle Herstellung.** Auch in der Industrie wird das Chlorbenzyl durch die Einwirkung des Chlors auf Toluol hergestellt. In einen großen, mit Deckel versehenen gußeisernen Kessel *A* (Abb. 7), der innen mit Blei ausgekleidet ist, füllt man zuerst das Toluol und läßt aus der Stahlflasche *B* — die auf einer Waage steht, um das Gewicht des verbrauchten Chlors bestimmen zu können — einen Chlorstrom eintreten. Das Gemisch wird dann mit dem im Ofen *C* erzeugten Dampf erhitzt und mit Hilfe der Vorrichtung *D* kräftig beleuchtet. Oberhalb des Kessels ist ein Rückflußkühler *E* angebracht, der durch ein Rohr mit den Behältern *F* und *F'* verbunden ist, in denen der bei der Reaktion sich entwickelnde Chlorwasserstoff gesammelt wird. Nach der Chlorierung fließt das Produkt aus dem Kessel *A* in den Behälter *G*, von wo es in den Apparat *H* übergeleitet und der Destillation unterworfen wird.

Das das Benzylchlorid enthaltende Destillat wird in den Behältern *M* und *N* gesammelt.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Benzylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit und wird bei — 43,2° C fest (Schneider), siedet unter gewöhnlichem Druck bei 179° C [Perkin[1]], während es bei 40 mm Hg bei 89,9° C siedet. Das spez. Gew. beträgt bei 20° C 1,113, die Dampfdichte 4,4.

Es ist eine gegen Wasser ziemlich stabile Verbindung und wird nur durch längeres Sieden mit einem Überschuß von Wasser in Benzylalkohol und Chlorwasserstoff zersetzt:

$$C_6H_5—CH_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5—CH_2OH + HCl.$$

Wenn man das Benzylchlorid 2 Stunden lang mit 10 Teilen Wasser und 3 Teilen frisch ausgefälltem Bleioxyd erwärmt, erhält man gleichfalls Benzylalkohol nach der Gleichung[2]:

$$2\,C_6H_5—CH_2Cl + Pb(OH)_2 = 2\,C_6H_5—CH_2OH + PbCl_2.$$

Läßt man Benzylchloriddämpfe an einem rotglühenden Platindraht vorbeistreichen, so bildet sich Stilben und Chlorwasserstoff[3].

Unter der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel, wie Calciumnitrat, Bariumnitrat usw., verwandelt sich das Benzylchlorid in Benzaldehyd nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5—CH_2Cl + Ba(NO_3)_2$$
$$= BaCl_2 + 2\,C_6H_5—CHO + NO + NO_2 + H_2O.$$

Wird es hingegen mit starken Oxydationsmitteln, wie Chromsäuremischung, behandelt, so bildet es Benzoesäure.

Unter der Einwirkung von rauchender Salpetersäure nimmt der Benzolkern eine $NO_2$-Gruppe auf und es bildet sich Orthonitrobenzylchlorid, eine Verbindung mit noch stärkerem Tränenreiz (s. S. 90).

Mit alkoholischer Ammoniaklösung reagiert es unter Bildung von Mono-, Di- und Tribenzylamin. Behandelt man es kalt mit einer alkoholischen Cyankalilösung, so verwandelt es sich in Benzylcyanid von der Formel[4]: $C_6H_5—CH_2CN$.

Benzylchlorid greift Eisen, Zinn und Kupfer stark an, und polymerisiert bei der Berührung mit diesen Metallen.

Nach Flury ist die Unerträglichkeitsgrenze 85 mg/m³.

## 2. Benzylbromid, $C_6H_5—CH_2Br$ (Mol.-Gew. = 171,01)

Das Benzylbromid wurde als Kampfstoff auf deutscher Seite im März 1915 eingesetzt, jedoch infolge der Kosten und der Knappheit des Ausgangsproduktes (Toluol) nur für kurze Zeit. In der Folgezeit wurde

[1] Perkin, J. Ch. Soc. **69**, 1203, 1896.
[2] Lauth, Ann. **143**, 81, 1867.
[3] Lob, Ber. **36**, 3060, 1903.
[4] Cannizzaro, Ann. **96**, 247, 1855.

es, auch weil es von anderen Substanzen mit größerem Reizvermögen übertroffen wurde, vollkommen aufgegeben. Benzylbromid kann man darstellen entweder durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Bromwasserstoff[1]) oder durch Einwirkung von Brom auf Toluol[2]). Neuerdings ist von Stephen[3]) eine Methode ausgearbeitet worden, die in der Behandlung von Dibromdimethyläther mit Benzol besteht:

$$2\,C_6H_6 + O(CH_2Br)_2 = 2\,C_6H_5{-}CH_2Br + H_2O.$$

**Darstellung im Laboratorium.** Gewöhnlich wendet man die Methode von Schramm an, nach der das Benzylbromid durch Einwirkung von Brom auf Toluol hergestellt wird.

In einen vollkommen trockenen Kolben von 250 cm³ mit Tropftrichter und Rückflußkühler bringt man 50 g Toluol. Man setzt den Kolben dem direkten Sonnenlicht aus und läßt dann tropfenweise und unter Schütteln aus dem Tropftrichter 75 g Brom zufließen. Die Lösung färbt sich zuerst rotbraun und wird dann in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, wieder klar. Wenn alles Brom hinzugegeben ist, unterwirft man das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation, sammelt die Fraktion, die zwischen 190 und 205° C siedet, und fraktioniert noch einmal.

**Industrielle Herstellung.** Benzylbromid wird wie im Laboratorium durch Einwirkung von Brom auf Toluol hergestellt. Bei dieser Reaktion verwandelt sich jedoch die Hälfte des Halogens in Bromwasserstoff:

$$C_6H_5{-}CH_3 + Br_2 = C_6H_5{-}CH_2Br + HBr.$$

Um auch diese Brommenge auszunutzen, fügt man zu der Reaktionslösung Kaliumchlorat hinzu, das mit dem Bromwasserstoff unter Freiwerden von Brom reagiert, welches dann wieder in den Reaktionszyklus eintritt.

$$6\,C_6H_5{-}CH_3 + 3\,Br_2 + KClO_3 = 6\,C_6H_5{-}CH_2Br + KCl + 3\,H_2O.$$

Um Bromverlust durch Bildung von Bromwasserstoff zu vermeiden, kann man auch zuerst das Brom mit Natronlauge behandeln:

$$6\,NaOH + 3\,Br_2 = 5\,NaBr + NaBrO_3 + 3\,H_2O,$$

und dann diese Mischung von Natriumbromid und -bromat auf Toluol unter beständigem Durchleiten eines Chlorstroms durch die Reaktionsflüssigkeit einwirken lassen[4]). Es spielt sich folgende Reaktion ab:

$$NaBrO_3 + 5\,NaBr + 6\,C_6H_5{-}CH_3 + 3\,Cl_2$$
$$= 6\,NaCl + 3\,H_2O + 6\,C_6H_5{-}CH_2Br.$$

---

[1]) Kékulé, Ann. **137**, 190, 1866.

[2]) Beilstein, Ann. **143**, 369, 1867; Schramm, Ber. **18**, 608, 1885.

[3]) Stephen u. Short, J. Ch. Soc. **117**, 510, 1920.

[4]) Libermann, l. c.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Benzylbromid ist eine helle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die unter gewöhnlichem Druck bei 198 bis 199° C, bei 80 mm Druck bei 127° C siedet[1]). Es wird bei — 3,9° C fest.

Das spez. Gew. bei 16° C beträgt 1,438. Die Dichte im Dampfzustand ist 5,8. Die Flüchtigkeit bei 20° C beträgt 2440 mg/m³ (Müller).

Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Auch das Benzylbromid wird wie das Benzylchlorid von Wasser kaum zersetzt. Nur durch langes Sieden (30 Stunden) einer wässerigen Benzylbromidlösung erreicht man den Zerfall in Bromwasserstoff und Benzylalkohol.

Mit Eisen in Berührung gebracht, zerfällt es schnell. Es muß daher, wenn es in Geschossen verwandt werden soll, in Bleibehälter abgefüllt werden.

Behandelt man Benzylbromid mit einer alkoholischen Silberacetatlösung, so scheidet es auch in der Kälte rasch Silberbromid ab (Kékulé).

Während des Krieges wurde es in einer Mischung von Benzylbromid, Ricinusöl, Alkohol, Natriumthiosulfat und Glycerin eingesetzt[2]).

Die geringste Konzentration, in der das Brombenzyl Reizwirkungen hervorrufen kann, ist 4 mg pro m³ Luft, die Unerträglichkeitsgrenze 60 mg/m³, das Tödlichkeitsprodukt 6000.

### 3. Benzyljodid, $C_6H_5—CH_2J$ (Mol.-Gew. = 218,01)

Nach Cannizzaro[3]) erhält man die Substanz, die als Augenreizstoff bekannt ist, wenn man Phosphorjodid auf Benzylalkohol einwirken läßt, oder auch durch Einwirkung von Kaliumjodid auf Benzylchlorid oder -bromid.

Nach einigen Autoren soll das Benzyljodid als Kampfstoff im März 1915 auf französischer Seite angewandt worden sein.

**Darstellung im Laboratorium**[4]). In einen Kolben von 250 bis 300 cm³ mit Rückflußkühler bringt man 150 cm³ 95%igen Äthylalkohol, 20 g Benzylbromid und 25 g Kaliumjodid. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis auf 50 bis 60° C unter beständigem Schütteln. Nach einer halbstündigen Erwärmung schüttet man das Reaktionsprodukt in 150 cm³ Wasser, trennt die Ölschicht ab, wäscht sie mit Wasser und läßt sie mit Kältemischung auskristallisieren. Dann sammelt man die Kristalle und reinigt sie durch Auskristallisierenlassen aus Alkohol.

---

[1]) Van der Laan, Chem. Weekbld. **3**, 15, 1906.
[2]) S. D. Stackelberg, Le peril chimique et la croix violette. Lausanne 1929.
[3]) Cannizzaro, Gmelins Handb. **6**, 38.
[4]) Meyer, Ber. **10**, 311, 1877; Kumpf, ebenda **224**, 126, 1884.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Benzyljodid bildet farblose Kristalle, die bei 24,1° C schmelzen. Im flüssigen Zustande hat es bei 25° C ein spez. Gew. von 1,7735 und siedet bei 226° C unter Zerfall [Lieben[1])]. Die Dampfdichte ist 7,5. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in kleiner Menge auch in Schwefelkohlenstoff (Kumpf). Das Benzyljodid hat eine Flüchtigkeit von 1200 mg/m³.

Werden Kristalle von Benzyljodid auch nur gelinde erwärmt, so nehmen sie infolge des beginnenden Zerfalls eine rote Farbe an. Durch die Einwirkung von Silberacetat in Gegenwart von Essigsäure bildet sich Silberjodid und Benzylacetat (Lieben).

Es reagiert leicht mit den tertiären Aminen unter Bildung der quaternären Ammoniumjodide[2]).

Es reizt die Augen sehr stark. Die untere Reizgrenze ist etwa 2 mg/m³ Luft (Müller). Die kleinste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute ertragen kann, beträgt 25 bis 30 mg/m³. Tödlichkeitsprodukt 3000.

### 4. Orthonitrobenzylchlorid, $C_6H_4<^{CH_2Cl}_{NO_2}$ (Mol.-Gew. = 171,55)

Das Orthonitrobenzylchlorid wurde im Jahre 1883 von Abelli[3]) zusammen mit der Metaverbindung dargestellt, indem er konzentrierte Salpetersäure auf Benzylchlorid einwirken ließ. Nach Häussermann und Beek[4]) erhält man es auch durch Einwirkung von Chlor bei 130 bis 140° C auf eine Mischung von 2 Teilen Orthonitrotoluol und 1 Teil Schwefel.

Nach Lindemann soll es während des Krieges von den Franzosen in Mischung mit Paranitrobenzylchlorid unter dem Namen Cedenite verwandt worden sein.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Orthonitrobenzylchlorid bildet Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 48 bis 49° C. Es wird durch Kristallisation aus Ligroin gereinigt. Die Dampfdichte ist 5,9. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Benzol in der Kälte, in Äther und Alkohol in der Wärme.

Mit Kaliumjodid wandelt es sich leicht in Orthonitrobenzyljodid um[5]). Unter Einwirkung von Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung bildet es Orthonitrobenzylcyanid[6]). Mit Kaliumpermanganat wird es zu Orthonitrobenzoesäure oxydiert.

Die untere Reizgrenze ist 1,8 mg/m³ (Lindemann).

---

[1]) Lieben, Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Ch. 1869, S. 425.
[2]) Vedekind, Ann. **318**, 92, 1901.
[3]) Abelli, Gazz. Ch. It. **13**, 97, 1883.
[4]) Häussermann u. Beek, Ber. **25**, 2445, 1892.
[5]) Kumpf, Ann. **224**, 103, 1884.
[6]) Bamberger, Ber. **19**, 2635, 1886.

## Analyse von Estern der aromatischen Reihe

**Nachweis.** Die qualitative Analyse der Ester der aromatischen Reihe kann man ausführen, indem man zunächst die Verbindungen mit alkoholischer Kalilauge verseift, und dann in der erhaltenen Flüssigkeit die gebildete Halogenwasserstoffsäure mittels Silbernitratlösung bestimmt[1]).

**Nachweis des Benzylchlorids.** Das Benzylchlorid wird in einem Apparat mit Rückflußkühler mit Bleinitratlösung erhitzt und bildet Benzaldehyd, das leicht durch seinen charakteristischen Geruch nachgewiesen werden kann[2]).

Eine andere Nachweismethode für Benzylchlorid besteht nach Lob[3]) darin, daß man die zu prüfende Substanz als Gas an einem auf Rotglut erhitzten Platindraht vorbeistreichen läßt und dann in ihr den Nachweis des sich bildenden Chlorwasserstoffs mit Silbernitrat führt.

**Nachweis des Benzylbromids.** Nach Kékulé[4]) scheidet das Benzylbromid, auch wenn es in der Kälte mit alkoholischer Silberacetatlösung behandelt wird, rasch einen gelben Niederschlag von Silberbromid ab.

**Quantitative Bestimmung.** Die quantitative Bestimmung der Ester der aromatischen Reihe wird unter Ausnutzung derselben Reaktionen ausgeführt, wie sie oben für den qualitativen Nachweis dieser Substanzen angegeben sind.

**Bestimmung des Benzylchlorids.** Die Bestimmung des Benzylchlorids wird nach Schulze[5]) in folgender Weise ausgeführt: In einen kleinen Kolben mit Rückflußkühler bringt man eine genau abgewogene, etwa 2 g betragende Menge der zu untersuchenden Substanz, fügt dann einen Überschuß von in der Kälte gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu und erhitzt etwa 5 Minuten bis zum Sieden. Ist die Reaktion beendet, so sammelt man den gebildeten Niederschlag auf einem vorher gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht zu wiederholten Malen zuerst mit Alkohol, dann mit kaltem, leicht mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und dann von neuem mit Alkohol. Dann erhitzt man den Tiegel schwach bis zur Rotglut und wiegt wieder. Aus der Differenz zwischen den beiden Wägungen ergibt sich durch Rechnung der Benzylchloridgehalt der untersuchten Substanz.

---

[1]) Weston, Carbon Compounds, S. 21. New York 1921.
[2]) Weston, l. c.
[3]) Lob, Ber. **36**, 3060, 1903.
[4]) Kékulé, Ann. **137**, 191, 1866.
[5]) K. Schulze, Ber. **17**, 1675, 1884.

**Bestimmung des Benzylbromids.** Die Bestimmung dieser Verbindung kann mit der oben für das Benzylchlorid beschriebenen Methode ausgeführt werden. Nach van der Laan[1]) ist es praktischer, die zu prüfende Substanz mit einer überschüssigen Menge von eingestellter alkoholischer Silbernitratlösung zu versetzen und dann die Titrierung des Überschusses mit Ammoniumrhodanid (Methode Volhard) vorzunehmen.

**Bestimmung des Benzyljodids.** Für die quantitative Bestimmung von Benzyljodid wird folgende Methode vorgeschlagen:

Man wiegt in einem Kölbchen etwa 2 g Benzyljodid ab, fügt 50 $cm^3$ 20%ige alkoholische Pottaschelösung hinzu und läßt dann etwa 1 Stunde lang mit Rückflußkühler sieden. Ist die Verseifung beendet, so füllt man den Inhalt nach erfolgter Abkühlung in einen Kolben von 500 $cm^3$ und füllt das Volumen mit Wasser auf. Man entnimmt 100 $cm^3$ der erhaltenen Lösung, bringt sie in einen Destillationskolben und fügt 10 g Eisenammoniumalaun hinzu. Man säuert mit Schwefelsäure an und unterwirft das Ganze der Destillation mit Wasserdampf. Bei dieser Behandlung wird das Ferrisalz zu Ferrosalz und scheidet Jod ab, das man in einer 5%igen Kaliumjodidlösung sammelt. Ist die Destillation beendet, so titriert man das Jod, das sich in der Kaliumjodidlösung gesammelt hat, unter Verwendung einer n/10 Natriumthiosulfatlösung. Aus der Menge des verbrauchten Thiosulfats errechnet sich die Menge des destillierten Jods und hieraus der Gehalt der untersuchten Probe an Benzyljodid.

---

[1]) Van der Laan, Rec. Trav. Ch. Pays Bas **26**, I, S. 54.

Sechstes Kapitel

# Acroleïn

$CH_2{=}CH{-}CHO$ (Mol.-Gew. = 56)

Acroleïn wurde von Redtenbacher im Jahre 1843[1]) dargestellt und wurde Anfang 1916 von den Franzosen auf den Vorschlag von Le Pape hin als Kampfstoff verwandt (daher der Name „Papite"). Seine Brauchbarkeit im Felde war jedoch gering wegen seiner starken Neigung zu Produkten ohne Reizwirkungen zu polymerisieren.

Acroleïn erhält man gewöhnlich aus Glycerin durch Fortnahme von zwei Wassermolekülen.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ C{<}^{H}_{\leqslant O} \end{array} + 2\,H_2O.$$

Als wasserentziehende Substanzen können Phosphorsäure, Borsäure, Kaliumbisulfat usw. benutzt werden. Die Darstellung des Acroleïns mittels dieser Substanzen ist jedoch nicht sehr befriedigend, und die Ausbeute ist niemals höher als 30 bis 40% der theoretischen. Erst infolge der Untersuchungen von Moureu[2]) wurde es möglich, eine höhere Ausbeute zu erhalten. Die von Moureu ausgearbeitete Methode beruht auf der Verwendung einer Mischung von 5 Teilen Kaliumbisulfat und 1 Teil Kaliumsulfat oder wasserfreie Soda.

Über die Einwirkung der sauren Salze auf das Glycerin weiß man heute noch wenig. Eine neuere Hypothese läßt vermuten, daß sich zuerst Salze der Glycerin-Schwefelsäure bilden:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\,KHSO_4 = 2\,H_2O + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHO \cdot SO_3K, \\ | \\ CH_2O \cdot SO_3K \end{array}$$

---

[1]) Redtenbacher, Ann. **47**, 114, 1843.

[2]) Moureu, C. R. **169**, 621, 705, 885, 1068, 1919; Bull. Soc. Chim. **27**, 297, 1920.

die beim Erwärmen zerfallen, und von neuem das saure Sulfat und Acroleïn bilden:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHO \cdot SO_3K \\ | \\ CH_2O \cdot SO_3K \end{array} = 2\,KHSO_4 + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH. \\ | \\ CHO \end{array}$$

**Darstellung im Laboratorium**[1]). Ein Kolben *A* von etwa 1 Liter Inhalt wird mit einem Tropftrichter versehen (Abb. 8), mittels eines Glasrohres mit einem anderen Kolben *B* von gleichem Inhalt verbunden und dieser seinerseits mit einem Liebig-Kühler. In diesen Kolben bringt man 100 g Glycerin, 80 g saures Kaliumsulfat und 20 g wasserfreies Natrium-

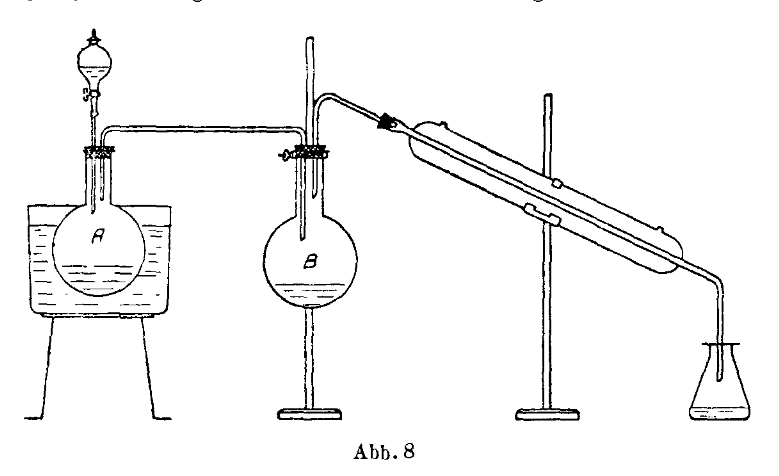



Abb. 8

sulfat. Dann taucht man den Kolben in ein Ölbad und erwärmt auf 160 bis 180° C. Die Reaktionsprodukte — Wasser, Acroleïn usw. — gehen in den Kolben *B* über, der 1 g Hydrochinon enthält. Wenn das Acroleïn zu destillieren beginnt, läßt man langsam aus dem Tropftrichter weitere 100 g Glycerin in den Kolben *A* fließen. Man läßt die Reaktion 4 bis 5 Stunden weitergehen, wobei man am Schluß auf etwa 250° C erhitzt. Im Behälter *B* sammelt sich dann eine Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten teilt, wobei die untere aus einer Lösung von Acroleïn in Wasser und die obere aus einer Lösung von Wasser in Acroleïn besteht. Man scheidet die obere Schicht ab, wäscht mit Sodalösung, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert. Es ist ratsam, diesem in dieser Weise rein erhaltenen Produkt noch 0,1 bis 0,2 g Hydrochinon zuzusetzen, um die Polymerisation zu verlangsamen.

[1]) Nekressow, l. c.

**Industrielle Herstellung.** Die industrielle Herstellung des Acroleïns wird in eisernen Behältern von zylindrischer Form und etwa 30 cm Durchmesser ausgeführt, die mit Rührwerk versehen und durch einen Deckel mit drei Öffnungen verschlossen sind. Durch die erste Öffnung wird das Glycerin eingeführt, während durch die zweite ein Thermometer und durch die dritte ein Kühler ragt, der zu einem großen Glasballon führt, der im Wasserbad erhitzt werden kann. Dieser Ballon besitzt auch ein Thermometer und ist mit einem weiteren Kühler für sehr kaltes Wasser verbunden.

In den eisernen Behälter werden 2 kg Kaliumbisulfat und 400 g Kaliumsulfat gebracht. Dann läßt man durch einen besonderen Hahn 600 g Glycerin von 28 Bé zufließen. Man erwärmt das Ganze auf dem Wasserbad. Wenn die Temperatur in dem eisernen Behälter etwa 100° C erreicht, verlangsamt sich die Reaktion und eine Mischung von Wasserdampf und Acroleïn beginnt zu destillieren. Man reguliert die Temperatur im ersten Kühler und an dem Glasballon so ein, daß das Dampfgemisch in den zweiten Kühler mit einer Temperatur von etwa 70° C eintritt. In dem Glasbehälter kondensieren so ein großer Teil des Wassers und die Verbindungen mit höherem Siedepunkt, während alles Acroleïn und der restliche Wasserdampf in dem zweiten Kühler kondensieren und in besonderen Behältern gesammelt werden.

Wenn der eiserne Behälter nur noch wenig Glycerin enthält, kann man mit Hilfe des Einlaßhahnes mehr hinzufügen, wobei man aber den Zufluß so einreguliert, daß der Fortgang der Destillation nicht gestört wird.

Die Temperatur muß während der Reaktion unterhalb 195° C gehalten werden.

Das so erhaltene rohe Acroleïn wird über Chlorcalcium getrocknet und von neuem der Destillation unterworfen. Ausbeute 60 bis 65% der theoretischen (Moureu).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Reines Acroleïn ist eine helle Flüssigkeit, die bei 52° C siedet und bei — 88° C fest wird. Sein spez. Gew. ist bei 15° C 0,86. Die Dampfdichte beträgt 1,94. Die Flüchtigkeit bei 20° C ist 407 000 mg/m³. Es ist mit Wasser ziemlich gut mischbar, ein Teil Acroleïn mischt sich mit 2 bis 3 Teilen Wasser[1]) und mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Acroleïn ist eine leicht veränderliche Substanz, welche die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde — die Neigung zur Polymerisation, zur Oxydation usw. — stark ausgeprägt zeigt. Infolge dieser Polymerisation verwandelt sich das Acroleïn in eine weiße amorphe Masse, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, den Reizstoffcharakter

---

[1]) Geuther, Ann. **112**, 10, 1859.

des Acroleïns nicht mehr besitzt und „Disacryl" genannt wird. Um die Polymerisation zu verhindern oder wenigstens zu verlangsamen, ist es in der Regel ratsam, das Acroleïn nicht vollständig zu reinigen, denn es scheint, als ob die Verunreinigungen die Umwandlung behindern. Als gute Stabilisatoren für Acroleïn haben sich besonders Phenol, Hydrochinon, Benzoesäure usw. ergeben, die auch in Mengen von 1 bis 2% in starkem Maße die Polymerisation verhindern (Moureu).

Zu den Reaktionen des Acroleïns, die vor allem zur Bestimmung seiner Konstitutionsformel wichtig sind, zählt die Verwandlung in Allylalkohol oder Propionaldehyd mittels Reduktion, oder in Acrylsäure mittels Oxydation. Die Reduktion kann in geeigneter Weise durch Einwirkung von Aluminiumamalgam[1]) ausgeführt werden, während zur Oxydation auch der Luftsauerstoff genügt. Die stärkeren Oxydationsmittel rufen einen weitergehenden Zerfall der Molekel hervor. So führt die Salpetersäure zur Bildung von Oxal- oder Glykolsäure, und Chromsäuremischung zu Ameisensäure und Kohlendioxyd.

Wegen der Anwesenheit einer Doppelbindung und einer Aldehydgruppe im Molekül kann das Acroleïn zwei verschiedene Arten von Verbindungen bilden, je nachdem ob an der Reaktion die Doppelbindung oder das Sauerstoffatom der CHO-Gruppe beteiligt ist. So bildet es z. B. mit den Halogenen oder den Halogenwasserstoffen:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + Br_2 = CH_2Br{-}CHBr{-}CHO,$$

$$CH_2{=}CH{-}CHO + HCl = CH_2Cl{-}CH_2{-}CHO,$$

mit Essigsäureanhydrid dagegen

$$CH_2{=}CH{-}CHO + O{<}\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix} = CH_2{=}CH{-}CH{<}\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}.$$

Mit Natriumbisulfit geht die Reaktion sowohl mit den ungesättigten Kohlenstoffatomen als auch mit der Aldehydgruppe[2]):

$$CH_2{=}CH{-}CHO + 2\,NaHSO_3 = CH_2(SO_3Na)CH_2{-}CH{<}\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}.$$

Wasser reagiert mit Acroleïn erst bei 100° C unter Bildung des entsprechenden Oxyaldehyds:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O = CH_2OH{-}CH_2{-}CHO.$$

Die Alkalien polymerisieren hingegen das Acroleïn schnell.

Die geringste Konzentration des Acroleïns, die Tränenreiz hervorrufen kann, ist 7 mg pro m³ Luft, die Unerträglichkeitsgrenze 50 mg/m³, das Tödlichkeitsprodukt 2000.

[1]) Hamis u. Haga, Ann. **330**, 226, 1904.
[2]) M. Müller, Ber. **6**, 1445, 1873.

**Nachweis. Reaktion nach Levin**[1]. Behandelt man Acroleïn mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium in Piperidin, so ergibt sich eine intensive Blaufärbung, die durch Hinzufügen von Ammoniak in Violett, und durch Mineralsäuren in Braun übergeht. Diese Farbänderungen werden auch hervorgerufen, wenn man diese Reagenzien mit Luft in Berührung bringt, die Acroleïndämpfe enthält.

Empfindlichkeit: 0,025 mg Acroleïn pro Liter Luft[2].

An Stelle von Piperidin kann auch Dimethylamin verwandt werden. Die Reaktion ist jedoch in diesem Falle weniger empfindlich.

**Reaktion nach Nierenstein**[3]. Die Nachweisreaktion beruht auf der Farbänderung, die eine Lösung von Phloroglucin erleidet, wenn sie mit Acroleïn in Berührung gebracht wird. Man behandelt die zu prüfende Lösung mit 2 bis 3 $cm^3$ 0,5%iger Phloroglucinlösung, fügt 5 bis 10 Tropfen Alkalilösung hinzu und kocht das Ganze schnell. Bei Anwesenheit von Acroleïn bildet sich eine blaugrünliche Färbung.

**Reaktion mit Paranitrophenylhydrazin**[4]. Man verwendet eine wässerige Lösung von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat, wobei es erforderlich ist, daß man sie mit einigen Tropfen Essigsäure farblos macht. In dieser Lösung entsteht bei Berührung mit Acroleïn ein gelborangefarbener Niederschlag, der kleine sternförmige, unter dem Mikroskop gut sichtbare Kristalle bildet.

---

[1] Levin, Ber. **32**, 3388, 1899.
[2] Grodsovsky, Analis Vosduka, S. 206. Moskau 1931.
[3] Nierenstein, Collegium 1905, S. 158; Ch. Zentr. 1905, II, S. 169.
[4] H. Behrens, Chem.-Ztg. **27**, 1105, 1903.

Siebentes Kapitel

# Halogenierte Ketone

## A. Aliphatische Reihe

In der Gruppe der Ketone verdienen die Halogenderivate als Kampfstoffe größeres Interesse.

Sie werden gewöhnlich durch direkte Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Ketone dargestellt. Der Eintritt des Halogenatoms in das Ketonmolekül erfolgt immer nach einer festen Regel: Das erste Halogenatom substituiert den Wasserstoff der wasserstoffärmeren Alkylgruppe — der sekundären oder der tertiären —, während allein das zweite Halogenatom in eine andere Gruppe eintreten kann. So erhält man z. B., wenn man Methyläthylketon

$$CH_3-CO-CH_2-CH_3$$

chloriert, zuerst das Methyl-α-chloräthylketon

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

und dann durch weitere Chlorierung das Methyl-α-β-dichloräthylketon

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_2Cl.$$

Der Eintritt eines zweiten Halogenatoms in das Molekül dieser Verbindungen hat verschiedene Einflüsse auf ihre Eigenschaften, je nach der Stelle, an der sich das Halogen ansetzt. Es ist bekannt, daß die symmetrischen Bihalogenketone ein größeres spezifisches Gewicht, höheren Siedepunkt und vor allem eine größere Giftigkeit besitzen als die asymmetrischen Bihalogenketone. Wenn man z. B. Aceton chloriert, erhält man zuerst Chloraceton von der Formel $CH_2Cl-CO-CH_3$. Durch weiteres Chlorieren erhält man dann eine Mischung von symmetrischem und asymmetrischem Dichlorderivat:

$$CH_2Cl-CO-CH_2Cl \quad \text{und} \quad CH_3-CO-CHCl_2.$$

Die Untersuchung dieser beiden letzten Verbindungen[1]) zeigt, daß das symmetrische Derivat (spez. Gew. = 1,383, Sdp. = 171° C) viel giftiger ist als das asymmetrische Derivat (spez. Gew. = 1,236, Sdp. = 120° C) und auf die Haut ätzend wirkt[2]).

Bei der Herstellung der Halogenketone durch direkte Halogenierung tritt jedoch nur die eine Hälfte der zur Reaktion gebrachten Halogenmenge in das Ketonmolekül ein, während die andere Hälfte Halogenwasserstoff bildet:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + Br_2 = CH_3{-}CO{-}CH_2Br + HBr.$$

Um diesen Verlust an Halogen zu vermeiden — besonders bei der industriellen Herstellung des Brom- und des Jodderivates —, regeneriert man das Halogen des Halogenwasserstoffs, indem man zu der reagierenden Mischung ein Oxydationsmittel hinzufügt (im allgemeinen Natriumchlorat). Kommen die Oxydationsmittel mit dem Halogenwasserstoff in Berührung, so setzen sie das Halogen in Freiheit, so daß es von neuem in die Reaktion eintreten kann:

$$NaClO_3 + 6\,HBr = 3\,Br_2 + 3\,H_2O + NaCl.$$

Die Halogenketone der Fettreihe sind gewöhnlich wenig stabile Verbindungen. Für ihre Aufbewahrung ist es ratsam, Magnesiumoxyd hinzuzugeben. Infolge der Anwesenheit der Carbonylgruppe in ihrem Molekül sind sie fähig, mit Natriumbisulfit Additionsprodukte von wohl bestimmter Kristallform zu bilden. Dieses Verhalten wird in der Praxis dazu verwandt, um die Halogenketone von den sekundären Reaktionsprodukten zu trennen.

Biologisch sind die Halogenketone starke Tränenreizstoffe. Die Jodderivate reizen am stärksten, dann kommen die Brom-, und schließlich die Chlorderivate.

## 1. Chloraceton, $ClCH_2{-}CO{-}CH_3$ (Mol.-Gew. = 92,5)

Das Chloraceton wurde 1859 von Riche[3]) erhalten, indem er eine Mischung von Chlorwasserstoff und Aceton elektrolysierte. Es wurde im letzten Kriege besonders von den Franzosen in der Zeit, als ihnen das Brom fehlte (1914/15), als Ersatz für Bromaceton gebraucht.

**Darstellung im Laboratorium**[4]). Es wird durch die Einwirkung von Chlor auf Aceton dargestellt.

---

[1]) T. Posner u. K. Rohde, Ber. **42**, 3233, 1909.
[2]) Lindemann, Toksykologya chem. strodkow bojowych, S. 381. Warschau 1925.
[3]) Riche, Ann. **112**, 321, 1859.
[4]) P. Fritsch, Ber. **26**, 597, 1893.

In einem weithalsigen Kolben mit einem Stopfen mit drei Bohrungen, wobei durch die erste ein Rückflußkühler, durch die zweite ein Tropftrichter und die dritte ein Zuführungsrohr für Chlor führt, werden 80 g Aceton und 20 g Calciumcarbonat in Stücken gebracht, das letztere zum Zwecke der Neutralisation der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure. Dann läßt man aus einer Bombe einen Chlorstrom ein und gibt noch 30 bis 40 $cm^3$ Wasser aus dem Tropftrichter hinzu. Die Temperatur wird mit dem Wasserbad auf 60° C gebracht. Wenn das im Kolben enthaltene Calciumcarbonat verbraucht ist, stellt man den Chlorstrom ab und läßt das Ganze eine Nacht stehen. Die Flüssigkeit teilt sich so in zwei Schichten. Man trennt die obere ab und unterwirft sie einer fraktionierten Destillation.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Chloraceton ist eine helle, bei 119° C siedende Flüssigkeit. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Das spez. Gew. bei 16° C ist 1,162. Im Dampfzustand hat es eine Dichte von 3,2. Es ist relativ wenig flüchtig, die Flüchtigkeit bei 20° C ist ungefähr 61 000 $mg/m^3$ (Libermann).

Läßt man Chloracetondämpfe durch ein auf 450° C erhitztes Rohr strömen, so bildet sich Aceton, Acetaldehyd und Crotonaldehyd[1]).

Chloraceton reagiert nicht mit Wasser[2]), Chlor verwandelt es auch in der Kälte in höher chlorierte Verbindungen. Dagegen ist Brom in der Kälte ohne Wirkung, während es beim Erwärmen (ungefähr 100° C) unter Bildung von Chlortribromaceton[3]) energisch reagiert. Pottasche zersetzt das Chloraceton unter Bildung von Kaliumchlorid und rot oder braun gefärbten, bisher noch wenig bekannten Produkten[4]).

Interessant ist auch die Art, in welcher Chloraceton mit anderen Verbindungen reagiert. Es bildet z. B. mit gasförmigem Ammoniak Aminoaceton; durch die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (aus Zink und Essigsäure) wird es in Aceton verwandelt, und durch feuchtes Silberoxyd wird es zu Glykol-, Ameisen- und Essigsäure oxydiert. Mit Natriumbisulfit scheidet es nadelförmige Kristalle ab, die wahrscheinlich der Bildung eines Additionsproduktes zuzuschreiben sind[5]).

Chloraceton zerfällt bei Berührung mit Eisen und kann deshalb nicht direkt in Geschosse gefüllt werden.

Die kleinste Konzentration, die Augenreiz hervorrufen kann, ist 18 $mg/m^3$, die Unerträglichkeitsgrenze 100 $mg/m^3$. Tödlichkeitsprodukt 3000.

---

[1]) Nef, Chem. **335**, 278, 1904.
[2]) Linnemann, Ann. **134**, 171, 1865.
[3]) Cloez, Ann. Chim. Phys. (6) **9**, 207, 1886.
[4]) Mulder, Ber. **5**, 1009, 1872.
[5]) Nekrassow, l. c.

## 2. Bromaceton, $BrCH_2—CO—CH_3$ (Mol.-Gew. = 136,5)

Bromaceton wurde von Linnemann[1]) im Jahre 1863 dargestellt. Wegen seiner starken Reizwirkung auf die Augen wurde es auf deutscher Seite (1915) zum Füllen von Geschossen und Handgranaten benutzt.

**Darstellung im Laboratorium.** Auch diese Verbindung erhält man ähnlich wie beim Chloraceton durch die Einwirkung von Brom auf Aceton.

In einen Kolben von 250 bis 300 cm³ mit Rückflußkühler und Tropftrichter (Abb. 9) schüttet man 30 g Aceton, 30 g Essigsäure und 120 cm³ Wasser. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis 70° C und läßt dann durch den Tropftrichter 91 g Brom hinzutropfen, wobei man den Kolben dem direkten Licht einer 750-Watt-Lampe aussetzt. Wenn die Flüssigkeit sich entfärbt hat, fügt man noch 60 cm³ Wasser hinzu, kühlt ab und gibt gesättigte Sodalösung dazu. Es scheidet sich so ein Öl ab, das man trocknet und im Vakuum destilliert.

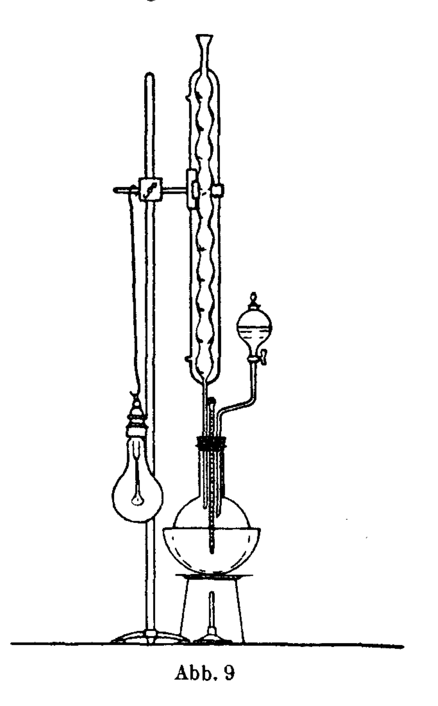


Abb. 9

Bromaceton kann im Laboratorium auch dargestellt werden, indem man in Aceton gelöstes Brom auf eine wässerige Lösung von Natriumbromid und Schwefelsäure bei 30 bis 35° C einwirken läßt[2]). Die sich abspielende Reaktion ist die folgende:

$$10\,CH_3—CO—CH_3 + 4\,Br_2 + 2\,NaBrO_3 + 2\,H_2SO_4$$
$$= 10\,CH_3—CO—CH_2Br + 2\,NaHSO_4 + 6\,H_2O.$$

**Industrielle Herstellung. Französisches Verfahren.** Infolge der Knappheit des Broms wurde die Herstellung des Bromacetons in Frankreich während des Krieges in der Weise ausgeführt, daß man Aceton mit Natriumbromid und Natriumchlorat in Gegenwart von Schwefelsäure behandelte, oder auch, daß man Brom direkt auf Aceton einwirken ließ. Die Reaktion ist folgende:

$$NaClO_3 + 3\,NaBr + 3\,CH_3—CO—CH_3 + 3\,H_2SO_4$$
$$= 3\,CH_2Br—CO—CH_3 + NaCl + 3\,H_2O + 3\,NaHSO_4.$$

[1]) Linnemann, Ann. **125**, 307, 1863.

[2]) A. Chrzaszczewska u. W. Sobieranski, Roczniki Chemij **7**, 79, 1927.

Nach dieser Methode bildet sich, besonders wenn die Lösung sauer bleibt, Salzsäure, die mit Natriumchlorat reagiert und Chlor frei macht:

$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Es findet eine Chlorierung des Acetons statt. Gleichzeitig bildet sich ein Gemisch von Bromaceton und Chloraceton.

**Deutsches Verfahren.** Die Herstellung des Bromacetons wurde in Deutschland so ausgeführt[1]), daß man eine wässerige Lösung von Natriumchlorat oder Kaliumchlorat mit Aceton behandelte, zu der nach und nach die erforderliche Menge Brom hinzugefügt wurde.

Die Reaktion geht in einem eisernen Behälter *A* (s. Abb. 10) vor sich, dessen Fassungsvermögen 4 bis 5 m³ beträgt, der innen mit glasierten Kacheln ausgekleidet, mit einem Rührwerk *D* versehen ist und sich in einem Holzbehälter *E* befindet.

Zuerst wird die wässerige Lösung von Natriumchlorat hergestellt, dann das Aceton dazugegeben und zu der Mischung langsam Brom hinzugefügt, wobei man rührt und die Temperatur zwischen 30 bis 40° C hält. Ist die Reaktion beendet, so wird der ölige Teil abgetrennt und in einen eisernen Behälter gefüllt, wo Magnesiumoxyd hinzugetan wird, um den Überschuß an freier Säure zu neutralisieren.

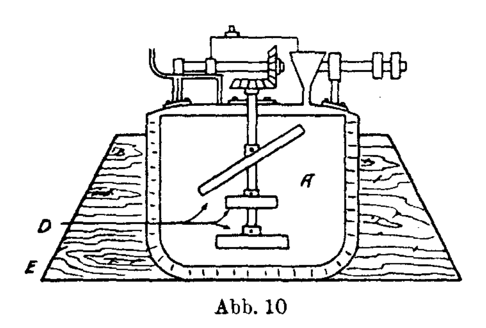


Abb. 10

Zur Bestimmung der Menge des gebildeten Bromacetons trocknet man einen Teil des erhaltenen Produktes über Chlorcalcium und unterwirft ihn der Destillation. Wenn man eine größere Menge als 10% des Produktes mit einem Siedepunkt unter 136° C erhält, unterwirft man das Produkt einer weiteren Bromierung. Wenn dagegen weniger als 10% überdestillieren, so ist der Prozeß zufriedenstellend. Man füllt das erhaltene Produkt in eiserne Behälter und fügt, um die sich bei der Aufbewahrung langsam bildende Bromwasserstoffsäure zu neutralisieren, Magnesiumoxyd in einer Menge von etwa 1 Teil pro 1000 Teile Bromaceton hinzu.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Reines Bromaceton ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch, die bei 31,4° C bei 8 mm Hg siedet. Unter normalem Druck siedet es bei 136° C, wobei es sich teilweise zersetzt und Bromwasserstoff und einen in Wasser und in Alkohol wenig löslichen harzigen Niederschlag bildet. Auch wenn es in

---

[1]) Norris, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 828, 1919.

geschlossenen Gefäßen aufbewahrt und vor Licht geschützt wird, nimmt es allmählich eine leicht gelbe Färbung an[1]). Das Handelsprodukt ist gelb oder braun.

Unterwirft man es einer starken Abkühlung, so gefriert es zu einer Masse, die bei — 54° C schmilzt. Das spez. Gew. bei 0° C beträgt 1,631, die Dampfdichte 4,75. Flüchtigkeit bei 20° C: 75000 mg/m³ (Müller).

Das Bromaceton ist wenig löslich in Wasser, dagegen gut in Alkohol, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln[1]). Es ist auch im reinen Zustande eine wenig stabile Verbindung, und es scheint, daß es mit der Zeit besonders unter dem Einfluß von Licht und Wärme einen Polymerisationsprozeß durchmacht, der durch Zugabe von Stabilisatoren gehemmt werden kann. Während des Krieges mengte man dem Bromaceton kleine Mengen Magnesiumoxyd bei, das den Zerfall für einige Monate verhinderte (Meyer).

Destilliert man Bromaceton mit Wasserdampf, so geht es teilweise unverändert über, teilweise zersetzt es sich unter Bildung eines öligen, bromärmeren Produktes, während das Wasser sich braun färbt.

Bromaceton verbindet sich leicht mit vielen Verbindungen, so bildet es z. B. mit Natriumbisulfit ein kristallines Produkt von der Formel $C_3H_6O_4BrSNa$. Läßt man dagegen gut getrocknetes Ammoniak durch eine ätherische Lösung von Bromaceton strömen, so scheiden sich nadelförmige Kristalle ab, die wahrscheinlich der Bildung einer Additionsverbindung zuzuschreiben sind[2]).

Durch Einwirkung von Blausäure auf Bromaceton[3]) in der Kälte (Temperatur etwa 0° C) bildet sich das Cyanhydrin des Bromacetons, eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei 94,5° C bei einem Druck von 5 mm Quecksilber, einem spez. Gew. von 1,584 bei 13° C. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

Das Bromatom des Bromacetons läßt sich leicht von dem Molekül trennen, und durch andere Atome oder Atomgruppen substituieren. Beispiele: Behandelt man das Bromaceton mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Propanketon und Kaliumbromid; mit Natriumjodid erhält man Jodaceton, eine Substanz mit starkem Tränenreiz, aber wegen ihres hohen Preises von geringer Bedeutung als Kampfstoff.

Bromaceton reagiert mit Eisen, greift dagegen Blei nicht an. Deshalb wird es zweckmäßigerweise in innen mit Blei ausgekleideten Behältern aufbewahrt.

Zur Reinigung mit Bromaceton vergaster Luft wird empfohlen, eine Lösung von 240 g Schwefelleber und 140 cm³ Seifenlösung in 10 Liter Wasser zu versprühen.

---

[1]) Emmerling-Wagner, Ann. **204**, 29, 1880.
[2]) Sokolowsky, Ber. **9**, 1687, 1876.
[3]) A. Chrzaszczewska u. W. Sobieranski, l. c.

Die untere Reizgrenze liegt bei 1 mg pro $m^3$ Luft. Die kleinste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute ertragen kann, ist 10 mg pro $m^3$. Das Tödlichkeitsprodukt ist 4000 (Müller).

Während des Krieges verwandten die Franzosen eine „Martonite" genannte Mischung von Bromaceton und Chloraceton (80 : 20). Die Gründe für die Verwendung dieser Mischung sind technischer Natur und beruhen auf der Tatsache, daß durch die Einwirkung des Natriumchlorats auf Natriumbromid in saurer Lösung sich nicht nur Brom, sondern auch Chlor bildet.

### 3. Brommethyläthylketon, $BrCH_2—CO—C_2H_5$ (Mol.-Gew. = 151)

Diese Substanz wurde als Ersatz für Bromaceton gebraucht, dessen Herstellung in der Kriegszeit erschwert war, weil das Aceton für den Bedarf der Sprengstoffindustrie zurückgehalten werden mußte.

Das Methyläthylketon, die Ausgangssubstanz für die Herstellung des betreffenden Kampfstoffes, steht indessen auch im Kriegsfalle als sekundäres Produkt der Acetonindustrie in großen Mengen zur Verfügung. Das Monobromderivat des Methyläthylketons besitzt schädliche Eigenschaften analog denen des Bromacetons und gelangte während des Krieges sowohl auf französischer als auch auf deutscher Seite zum Einsatz.

**Darstellung.** Im Laboratorium und in der Industrie wird diese Verbindung nach einer sehr einfachen und schon oben für Bromaceton beschriebenen Methode hergestellt, d. h. man bromiert das Methyläthylketon mit Natriumbromid in Gegenwart von Natriumchlorat. Bei dieser Art der Herstellung erhält man nicht nur Brommethyläthylketon, sondern immer eine Mischung dieser Verbindung mit ihren Isomeren, dem Methyl-α-bromäthylketon[1]).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Brommethyläthylketon ist eine farblose oder leicht gelbliche Flüssigkeit, die unter normalem Druck bei 145 bis 146° C unter Zerfall siedet. Das spez. Gew. ist 1,43. Es ist unlöslich in Wasser. Dem Licht ausgesetzt verändert es sich schnell.

Die Verbindung zerfällt bei Einwirkung von Wasser nicht, und zeigt im allgemeinen ein dem Bromaceton ähnliches Verhalten. Sie wird leicht von aktiver Kohle adsorbiert. Mit Brommethyläthylketon vergiftete Räume können, wie im Falle des Bromacetons, durch Versprühen seifenhaltiger Schwefelleberlösungen gereinigt werden.

Brommethyläthylketon reizt die Augen besonders stark. Die Unerträglichkeitsgrenze ist 11 mg pro $m^3$ Luft (Fries). Die geringste Konzentration, die fähig ist, die Augen zu reizen, ist nach Müller 1,6 mg/$m^3$. Tödlichkeitsprodukt 6000.

---

[1]) L. v. Reymenant, Bull. Acad. Roy. Belg. 1900, S. 724.

## B. Aromatische Reihe

Die Halogenketone der aromatischen Reihe können analog denen der Fettreihe durch Einwirkung von Halogenen auf die entsprechenden Ketone dargestellt werden. Bisweilen greift man auf die Synthese von Friedel und Crafts zurück und läßt den aromatischen Kohlenwasserstoff und die chlorierte oder bromierte aliphatische Säure in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid kondensieren.

Bei der Darstellung dieser Kampfstoffe durch direkte Halogenierung ist es erforderlich, bestimmte Regeln einzuhalten, damit das Halogen nur in die Seitenkette eingeführt wird, da sich herausgestellt hat, daß die Verbindungen mit dem Halogen im Kern keine tränenreizende Wirkung ausüben.

Zu diesem Zwecke ist es nach Graebe[1]) und Staedel[2]) erforderlich, die Halogenierung bei der Siedetemperatur der Ketone auszuführen, oder nach Gautier[3]) und Hunnius[4]) in Anwesenheit besonderer Agenzien zu arbeiten, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Tetrachlorkohlenstoff[5]), die die Eigenschaft zu besitzen scheinen, das Halogenatom sich in der Seitenkette anlagern zu lassen.

Die Halogenketone der aromatischen Reihe sind im Gegensatz zu den entsprechenden Ketonen der Fettreihe ziemlich stabile Verbindungen. Ein anderer Unterschied im Charakter dieser Ketone in Hinblick auf die Ketone der Fettreihe ist der, daß sie trotz der Anwesenheit der Carbonylgruppe in ihrem Molekül keine Additionsverbindungen mit Bisulfit bilden[6]). Dagegen befolgen sie wie die Derivate der Fettreihe die Regel, daß die Bromverbindungen einen stärkeren Tränenreiz hervorrufen als die Chlorverbindungen.

Vom kampfstoffchemischen Gesichtspunkte gesehen ist in dieser Klasse von Verbindungen besonders interessant, daß die aromatischen Halogenketone einen stärkeren Tränenreiz ausüben als die entsprechenden Ketone der Fettreihe. So reizt z. B. das Chloracetophenon die Augen viel stärker als das Chlor- oder Bromderivat des Acetons. Diese Tatsache beweist, abgesehen von dem wirtschaftlichen Vorteil, der auch bei den Kampfstoffen nicht zu vernachlässigen ist, daß nicht nur das Halogen Einfluß auf die lacrimogenen Eigenschaften einer Substanz hat, sondern auch der Rest des Moleküls, mit dem es verbunden ist.

---

[1]) Graebe, Ber. **4**, 35, 1871.
[2]) Staedel, Ber. **10**, 1830, 1877.
[3]) Gautier, Ann. Chim. Phys. **14**, 377, 1888.
[4]) Hunnius, Ber. **10**, 2006, 1877.
[5]) Ward, J. Ch. Soc. **123**, 2207, 1923.
[6]) Nekrassow, l. c.

## 1. Chloracetophenon, $C_6H_5$—CO—$CH_2Cl$ (Mol.-Gew. = 154,5)

Das Chloracetophenon wurde 1871 von Graebe[1]) hergestellt, indem er Chlor von Acetophenon absorbieren ließ. In der Folgezeit gelang es Friedel und Crafts[2]) im Jahre 1884, es durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erhalten:

$$C_6H_6 + ClCO—CH_2Cl = C_6H_5—CO—CH_2Cl + HCl.$$

Diese Verbindung wurde wegen ihrer lacrimogenen Eigenschaft während des Krieges (1918) im Arsenal von Edgewood untersucht und erwies sich als ein Kampfstoff, der trotz seines hohen Siedepunktes praktisch möglichen und wirkungsvollen Einsatz gestattete.

**Darstellung im Laboratorium.** Die Substanz wird durch Einwirkung von Chlor auf Acetophenon nach der Methode von Korten und Scholl[3]) dargestellt.

In einen Kolben mit einem zweimal durchbohrten Stopfen mit Zuführungsrohr für Chlor und Luftkühler bringt man 20 g Acetophenon und 100 g Essigsäure. Man schüttelt, um das Auflösen des Acetophenons zu erleichtern, und wiegt das Ganze. Dann schickt man durch die Lösung einen starken Chlorstrom, wobei es nötig ist, von außen zu kühlen, bis die notwendige Menge Chlor absorbiert ist.

Man läßt das erhaltene Produkt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Flüssigkeit farblos wird. Dann schüttet man sie in Eiswasser, wobei das Chloracetophenon sich in Form einer öligen, schnell fest werdenden Flüssigkeit abscheidet. Man trennt die Kristalle ab und läßt sie aus verdünntem Alkohol auskristallisieren.

**Industrielle Herstellung.** Die Fabrikation des Chloracetophenons geht von Essigsäure aus und vollzieht sich in folgenden Stufen:

1. Herstellung der Monochloressigsäure:

$$CH_3—COOH + Cl_2 = CH_2Cl—COOH + HCl.$$

2. Chlorierung der Monochloressigsäure, zur Herstellung von Chloracetylchlorid:

$$4\,CH_2Cl—COOH + S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 = 4\,CH_2Cl—COCl + 2\,SO_2 + 4\,HCl.$$

3. Vereinigung des Chloracetylchlorids mit Benzol:

$$C_6H_6 + CH_2Cl—COCl = C_6H_5CO—CH_2Cl + HCl.$$

**Hergang des Prozesses.** Ein innen mit Blei ausgekleideter Behälter mit Thermometer wird über eine Rektifizierkolonne mit einem Ab-

---

[1]) Graebe, Ber. **4**, 35, 1871.
[2]) Friedel u. Crafts, Ann. Chim. Phys. **6**, I, 507, 1884.
[3]) Korten u. Scholl, Ber. **34**, 1902, 1901.

sorptionsturm verbunden, der seinerseits, um die Salzsäure zurückzuhalten, mit Koks gefüllt ist. In diesen Behälter bringt man Eisessig und erwärmt auf etwa 98° C, während man langsam die notwendige Menge gasförmigen und trockenen Chlors hindurchströmen läßt.

Man erhält so Monochloressigsäure, die ohne weitere Reinigung in einen anderen, dem ersten gleichen Behälter eingeleitet wird. Dann fügt man Schwefelmonochlorid hinzu, erwärmt auf 45° C und läßt Chlor bis zur vollständigen Chlorierung hindurchströmen. Das chlorierte Produkt wird in einen dritten Behälter geleitet, wo man mit Hilfe fraktionierter Destillation das Chloracetylchlorid von den anderen Reaktionsprodukten trennt (Schwefelchlorür, überschüssige Monochloressigsäure usw.).

Hierauf bringt man eine berechnete Menge Benzol und Aluminiumchlorid in einen mit Emaille ausgekleideten Behälter und fügt, indem man die Temperatur auf 25° C hält, unter Umrühren in kleinen Mengen das Chloracetylchlorid hinzu. Ist die Zufuhr beendet, so erwärmt man die Masse noch 2 Stunden lang auf 60 bis 70° C. Dann schüttet man das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser und scheidet die das Chloracetophenon enthaltende Schicht ab. Aus ihr erhält man, nachdem das Benzol durch Destillation entfernt ist, das Chloracetophenon, das durch Destillation im Dampfstrom weiter gereinigt wird.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chloracetophenon bildet farblose oder leicht gelblich gefärbte Kristalle, die bei 58 bis 59° C schmelzen [Staedel[1])].

Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 244 bis 245° C und kann destilliert werden, ohne zu zerfallen. Das spez. Gew. bei verschiedenen Temperaturen ist:

| Temperatur °C | Spez. Gewicht | Temperatur °C | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,334 | 25 | 1,313 |
| 15 | 1,324 | 55 | 1,263 |

Der Dampfdruck des Chloracetophenons ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr niedrig. Seinen Verlauf mit der Temperatur gibt die folgende Tabelle an:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0017 | 35 | 0,0473 |
| 15 | 0,0078 | 55 | 0,158 |
| 25 | 0,0198 | | |

[1]) Staedel, Ber. **10**, 1830, 1877.

Die Flüchtigkeit bei 20° C beträgt 105 mg/m³ (Müller).

Die spezifische Wärme des Chloracetophenons ist 0,264 und die Verdampfungswärme 89 cal.

Chloracetophenon ist löslich in Alkohol, Benzol (40 Gew.-%), Äther, Schwefelkohlenstoff und in einer großen Anzahl von Kampfstoffen. So löst es sich z. B. in Phosgen im Verhältnis von 9,5 Gew.-% und im Chlorcyan (63 g in 100 g). Dagegen ist es wenig löslich in Titan- und Siliciumtetrachlorid, und fast unlöslich in Wasser (1 g in 1000 cm³).

Die Löslichkeit des Chloracetophenons in sich leicht verflüchtigenden Substanzen benutzt man, um den Kampfstoff in der Luft zu verteilen. Als bestes Lösungsmittel zu diesem Zweck gilt Benzol. Man setzt bisweilen auch Tetrachlorkohlenstoff zu. Wenn die Lösung von Chloracetophenon in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Luft versprüht wird, verdampft das Lösungsmittel rasch und läßt das Chloracetophenon im Zustand feiner Verteilung in der Luft zurück.

Chloracetophenon ist eine ziemlich stabile Verbindung. Es wird vom Wasser auch beim Sieden nicht hydrolysiert, zersetzt sich daher auch nicht unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Dagegen wird es durch rauchende Schwefelsäure (60% Schwefelsäureanhydrid) vollständig zersetzt. Wässerige, warme Lösungen von Natriumcarbonat verwandeln es in eine unschädliche Verbindung von der Formel:

$$C_6H_5—CO—CH_2OH.$$

In benzolischer Lösung wird Chloracetophenon von Oxydationsmitteln oxydiert. Durch Ammoniak wird es in Isoindol verwandelt, und mit Hexamethylentetramin[1]) bildet es eine Additionsverbindung von der Formel:

$$C_6H_5-CO-CH_2[N_4(CH_2)_6]Cl.$$

Chloracetophenon reagiert außerdem in der Wärme (60° C) mit Natriumsulfid[2]) unter Bildung von Dimethylphenylketonsulfid von der Formel $(C_6H_5—CO—CH_2)_2S$, das weiße farblose Nadeln (Schmelzpunkt 76,5 bis 77,2° C) bildet.

Chloracetophenon greift eiserne Behälter nicht an.

Es ist sehr widerstandsfähig gegen Wärme und kann deshalb in Geschosse gefüllt werden, ohne daß man zu befürchten braucht, es könnte sich zersetzen. Außerdem ist es vollkommen unempfindlich gegen Detonation.

Schon Graebe hatte mitgeteilt, daß die Dämpfe des Chloracetophenons die Augen reizen; amerikanische Veröffentlichungen geben an,

---

[1]) Mannich-Hahn, Ber. **44**, 1542, 1911.

[2]) A. Chrzaszczewska u. Chwalinski, Roczniki Chemiji **7**, 67, 1927.

daß eine Konzentration von 0,3 mg Chloracetophenon in 1 $m^3$ Luft genügt, um Tränenreiz hervorzurufen.

Die Unerträglichkeitsgrenze beträgt 4,5 mg/$m^3$. Tödlichkeitsprodukt 4000.

## 2. Bromacetophenon, $C_6H_5$—CO—$CH_2$Br (Mol.-Gew. = 199)

Bromacetophenon wurde von Emmerling und Engler[1]) erhalten, indem sie Brom auf Acetophenon einwirken ließen.

$$C_6H_5CO-CH_3 + Br_2 = C_6H_5-CO-CH_2Br + HBr.$$

**Darstellung.** Im Laboratorium wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Brom auf Acetophenon hergestellt[2]).

In einen Kolben mit einem Stopfen mit drei Bohrungen, wobei durch die erste ein Rückflußkühler, durch die zweite ein Tropftrichter und die dritte ein Zuführungsrohr für Kohlendioxyd geht, bringt man 25 g Acetophenon und 125 g Essigsäure. Dann schüttelt man und läßt nach und nach durch den Tropftrichter 30 g Brom[3]) hinzufließen, wobei man gleichzeitig einen Strom von Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit perlen läßt, um den sich bei der Reaktion bildenden Bromwasserstoff zu entfernen. Wenn alles Brom zugesetzt ist, läßt man noch 5 bis 10 Minuten das Kohlendioxyd strömen und läßt etwa 1 Stunde stehen. Dann erwärmt man auf dem Wasserbad, um das Kohlendioxyd vollständig zu vertreiben. Wenn die Flüssigkeit im Kolben farblos wird, schüttet man sie in viel Wasser. Das Bromacetophenon scheidet sich zum großen Teil in Form eines gelben Öles ab, das nach etwa 12 Stunden bei Abkühlung sich in eine kristalline Masse verwandelt. Man sammelt die Kristalle und reinigt sie mit Alkohol.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Bromacetophenon bildet rhombische Prismen, die bei 50° C schmelzen. Unter normalem Druck siedet es bei 260° unter Zerfall, und bei 12 mm Hg bei 133 bis 135° C unter teilweisem Zerfall. Es ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol usw.).

Bromacetophenon wird auch von siedendem Wasser nicht zersetzt. Mit Permanganat reagiert es unter Bildung von Benzoesäure[4]). Mit rauchender Salpetersäure gibt es in der Kälte Trinitrobromaceton.

Läßt man Bromacetophenon lange Zeit mit Kalilauge in Berührung, so neutralisiert es ein Äquivalent Alkali[5]). In der Kälte mit alkoholischer Ammoniaklösung behandelt, bildet es Isoindol.

---

[1]) Emmerling u. Engler, Ber. **4**, 147, 1871.
[2]) Möhlau, Ber. **15**, 2465, 1882.
[3]) Ward, J. Ch. Soc. **123**, 2207, 1923.
[4]) Hunnius u. Engler, Ber. **11**, 932, 1878.
[5]) Astruc u. Murco, C. R. **131**, 944, 1900.

Achtes Kapitel

# Halogenierte Nitroverbindungen

Die Gegenwart eines doppelt an Sauerstoff gebundenen Stickstoffatoms im Molekül einer Substanz ruft fast immer eine gewisse Giftigkeit hervor. Außerdem zeigt sich, daß diese Giftigkeit ansteigt — wobei die Substanzen auch lacrimogene Eigenschaften bekommen —, wenn in der Molekel ein Halogenatom zugegen ist.

Während des Krieges fanden die Trihalogenderivate des Nitromethans als Kampfstoffe Interesse:

| $CCl_3NO_2$ | $CBr_3NO_2$ |
|---|---|
| Trichlornitromethan oder Chlorpikrin, | Tribromnitromethan oder Brompikrin. |

Nach dem Kriege wurden die Untersuchungen über die Halogennitroverbindungen besonders in Hinblick auf die entsprechenden Verbindungen der höheren Homologen des Methans fortgesetzt. Hierbei stellte sich heraus, daß nur das Tetrachlordinitroäthan irgendwelches Interesse als Kampfstoff besitzt, weil es zugleich lacrimogene Eigenschaften besitzt, die noch ausgeprägter sind als die des Chlorpikrins[1]).

Neuerdings[2]) wurden auch einige Halogenderivate der ungesättigten Nitroverbindungen in die Untersuchung einbezogen, wie z. B. das Chlornitroäthylen ($CH_2{=}CClNO_2$) und verschiedene seiner Homologen. Diese Verbindungen können jedoch, obwohl sie stark tränenreizende Eigenschaften haben, nicht als Kampfstoff in Betracht kommen, weil sie wegen der ungesättigten Bindung in ihrem Molekül zur Polymerisation neigen, und sich in Verbindungen ohne lacrimogene Eigenschaften verwandeln.

## 1. Chlorpikrin, $CCl_3NO_2$ (Mol.-Gew. = 164,5)

Chlorpikrin oder Nitrochloroform gilt noch heute für einen der wirkungsvollsten Kampfstoffe. Es wurde im Jahre 1848 von Stenhouse[3]) dargestellt. In der Folgezeit vernachlässigte man es besonders

---

[1]) Biltz, Ber. **35**, 1529, 1902; Argo u. James, J. Phys. Ch. **23**, 578, 1919; Hunter, J. Ch. Soc. **125**, 1480, 1924.

[2]) Wilkendorf, Ber. **57**, 308, 1924; Schmidt u. Rutz, Ber. **61**, 2142, 1928.

[3]) Stenhouse, Ann. **66**, 241, 1848.

wegen seines stechenden Geruchs und seiner reizenden Wirkung auf Augen und Luftwege fast vollständig. Im Weltkriege wurde es von neuem untersucht und im Gaskampf in großem Umfange eingesetzt, dies vor allem deshalb, weil es neben der guten Eignung zum Kampfstoff noch den nicht zu vernachlässigenden Vorteil der leichten und wirtschaftlichen Herstellung besitzt.

1916 wurde es zum ersten Male von den Russen in Granaten, in Sulfurylchlorid gelöst (50%), eingesetzt. Es findet heute auch in der Schädlingsbekämpfung[1]) Verwendung.

Chlorpikrin ist auch unter dem Namen Klop (Deutschland) oder Aquinite (Frankreich) bekannt.

**Darstellung im Laboratorium.** Chlorpikrin kann im Laboratorium nach der von Hoffmann[2]) stammenden Methode dargestellt werden.

In einem 5-Liter-Kolben werden 550 g Chlorkalk mit 1 Liter Wasser zu einem Brei angerührt. Dann fügt man unter ständigem Schütteln eine Natriumpikratpaste hinzu, die durch Mischen von 50 g Pikrinsäure mit 10 g Ätznatron und 250 cm³ Wasser in einer Schale hergestellt wurde. Der Kolben wird verschlossen, mit einem langen Kühler verbunden und der Inhalt im Wasserdampfstrom destilliert, bis keine öligen Tröpfchen mehr überdestillieren.

Die Reaktion geht sehr rasch vor sich (in etwa einer halben Stunde ist sie beendet). Das überdestillierte Öl wird mittels Scheidetrichters abgeschieden, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Ausbeute 70% der theoretischen.

**Industrielle Herstellung.** Die verschiedenen Prozesse, die während des Krieges bei der Herstellung von Chlorpikrin zur Anwendung gelangten, unterscheiden sich wenig von der oben beschriebenen Methode von Hoffmann.

In den deutschen Fabriken stellte man in großen Behältern von 2 bis 3 m Durchmesser und 4 bis 5 m Tiefe einen Brei aus Chlorkalk und Wasser her und fügte dann nach und nach Pikrinsäure hinzu, wobei man die Temperatur ungefähr auf 30° C hielt. Die Mischung wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen und das Destillat in großen Behältern gesammelt, wo es vom Wasser getrennt wurde.

Die Amerikaner zogen es vor, statt der in Wasser schlecht löslichen Pikrinsäure Calciumpikrat zu verwenden und verfuhren in folgender Weise:

Man bereitete zuerst einen Chlorkalkbrei und pumpte ihn in vertikale Zylinder aus emailliertem Eisen, wo er mit Calciumpikrat gemischt wurde,

---

[1]) G. Bertrand, C. R. **168**, 742, 1919.

[2]) Hoffmann, Ann. **139**, 111, 1866.

das vorher durch Vermengen von Pikrinsäure mit Wasser und einem Überschuß von Calciumoxyd hergestellt wurde. Die Mischung ließ man bei gewöhnlicher Temperatur 2 Stunden reagieren, und führte dann am Boden des Behälters einen Wasserdampfstrom ein. Unter diesen Bedingungen beschleunigte sich die Reaktion mit der Erhöhung der Temperatur, und bei 85° C begann das Chlorpikrin zu destillieren.

Nach einer Notiz von Orton und Pope (1918) kann man Chlorpikrin auch in der Weise erhalten, daß man Chlor direkt auf Pikrinsäure oder andere Nitroderivate des Phenols oder des Naphthols einwirken läßt:

$$C_6H_2(NO_2)_3—OH + 11 Cl_2 + 5 H_2O = 3 CCl_3NO_2 + 13 HCl + 3 CO_2.$$

Man läßt die Reaktion in alkalischer Lösung (Kalilauge, Natronlauge oder die entsprechenden Carbonate) verlaufen, um das Nitroderivat in Lösung zu bringen und die sich bildende Salzsäure zu neutralisieren, weil sie sonst die Chlorierung der Pikrinsäure verhindern würde. Die Reaktion geht bei niedriger Temperatur (zwischen 0 und 5° C) sehr leicht vor sich.

Neuerdings ist in Rumänien[1]) ein neues Herstellungsverfahren für Chlorpikrin ausgearbeitet worden, das Petroleum als Ausgangssubstanz benutzt. Bei diesem Prozeß unterscheidet man folgende Hauptphasen:

a) Nitrierung der im Petroleum enthaltenen Kohlenwasserstoffe,

b) Chlorierung der erhaltenen Nitroverbindungen mit Chlorkalk,

c) Destillation des Chlorpikrins im Wasserdampfstrom.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chlorpikrin ist in reinem Zustande eine leicht ölige, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Das Rohprodukt ist dagegen von Verunreinigungen schwach gelblich gefärbt.

Es siedet bei 760 mm Hg bei 112 bis 113° C und bei 40 mm Hg bei 49° C[2]), und wird bei — 69,2° fest. Es destilliert im Dampfstrom, ohne zu zerfallen.

Das spez. Gew. des Chlorpikrins zwischen 0 und 50° C ist:

| Temperatur °C | Spez. Gewicht | Temperatur °C | Spez. Gewicht |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,6930 | 30 | 1,6400 |
| 10 | 1,6755 | 40 | 1,6219 |
| 20 | 1,6579 | 50 | 1,6037 |

[1]) Radulescu u. Secaraneu, Antigaz 1927, Nr. 6, S. 3.
[2]) Cossa, Gazz. Ch. It. **2**, 181, 1872.

Der Ausdehnungskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen ist folgender:

bei 0°C . . . . . . . . . . . 0,00102
„ 10 . . . . . . . . . . . 0,00103
„ 30 . . . . . . . . . . . 0,00106
„ 50 . . . . . . . . . . . 0,00110

Die spez. Wärme zwischen 15 und 35° C ist 0,235. Die Verdampfungswärme ist 59 cal. Die Dampfdichte in bezug auf Luft beträgt 5,69. Der Dampfdruck des Chlorpikrins bei beliebiger Temperatur läßt sich für Versuchszwecke aus folgendem Ansatz berechnen[1]) (s. S. 7):

$$\log p = 8{,}2424 - \frac{2045{,}2}{273 + t}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte für den Dampfdruck und die entsprechende Flüchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt[2]).

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Flüchtigkeit mg/m³ | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Flüchtigkeit mg/m³ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5,91 | 57 400 | 25 | 23,81 | — |
| 10 | 10,87 | 104 000 | 30 | 30,50 | 295 000 |
| 15 | 14,12 | 136 000 | 35 | 40,14 | — |
| 20 | 16,91 | 184 000 | 50 | 80,7 | 748 000 |

Die Löslichkeit des Chlorpikrins in Wasser ist sehr klein, nach Thompson und Black[3]) lösen sich in 100 g Wasser:

bei 0° C . . . . . . . . . 0,22 g Chlorpikrin
„ 10 . . . . . . . . . 0,19 g „
„ 20 . . . . . . . . . 0,17 g „
„ 30 . . . . . . . . . 0,15 g „
„ 40 . . . . . . . . . 0,14 g „
„ 75 . . . . . . . . . 0,11 g „

Auch die Löslichkeit des Wassers in Chlorpikrin ist sehr gering:

in 100 g Chlorpikrin
bei 32° C . . . . . . . . 0,1003 g Wasser
„ 36 . . . . . . . . 0,1185 g „
„ 48 . . . . . . . . 0,1647 g „
„ 55 . . . . . . . . 0,2265 g „

[1]) Baxter u. Bezzenberger, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1386, 1920.
[2]) Krczil, Untersuchung und Bewertung techn. Adsorptionsstoffe. Leipzig 1931.
[3]) Thompson u. Black, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 1066, 1920.

Diese praktische Unmischbarkeit mit Wasser erleichtert die Trennung des Wassers von Chlorpikrin und macht ein Trockenverfahren unnötig, wenigstens dann, wenn das Chlorpikrin nicht zu Sonderzwecken verwandt werden soll, wie z. B. in der Mischung „N. C.“ (80% Chlorpikrin und 20% Zinntetrachlorid).

Chlorpikrin löst sich leicht in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol (1 Teil hiervon löst auf dem Wasserbad 3,7 Teile Chlorpikrin); in Äther ist es dagegen wenig löslich [bei 11° C lösen 5 Volumina Äther 1,5 Volumina Chlorpikrin (Cossa)].

Chlorpikrin wird von aktiver Kohle stark adsorbiert[1]).

Chlorpikrin ist eine ziemlich stabile Verbindung. Es wird nicht von Wasser hydrolysiert und von den Mineralsäuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen. Nur Oleum mit 20% Anhydrid zersetzt das Chlorpikrin unter Bildung von Phosgen und Nitrosylschwefelsäure[2]).

Nach einigen Autoren (Stenhouse, Cossa usw.) destilliert es, wenn man es auf 112° C erhitzt, ohne zu zerfallen; neuere Untersuchungen[3]) haben jedoch gezeigt, daß das Chlorpikrin auch bei mäßigem Sieden teilweise in Phosgen und Nitrosylchlorid zerfällt nach der Gleichung:

$$CCl_3NO_2 \longrightarrow COCl_2 + NOCl.$$

Läßt man dampfförmiges Chlorpikrin durch ein auf Rotglut erhitztes Quarz- oder Porzellanrohr strömen, so zerfällt es unter Bildung von Chlor und Stickoxyd, während in den kalten Teilen des Rohres sich Hexachloräthan absetzt[4]).

Nach den Untersuchungen von Piutti[5]) zerfällt Chlorpikrin, wenn es der Einwirkung ultravioletter Strahlung ausgesetzt wird, nach der Gleichung:

$$CCl_3NO_2 \longrightarrow NOCl + COCl_2 \longrightarrow CO + Cl_2.$$

Unter der Wirkung von Reduktionsmitteln bilden sich verschiedene Produkte je nach der Art des Reduktionsmittels und den Reduktionsbedingungen. So erhielt Raschig[6]) mit Zinnchlorid und Salzsäure Chlorcyan; Geisse[7]) erhielt mit Eisenfeilspänen und Essigsäure Methylamin:

$$CCl_3NO_2 + 6\,H_2 = CH_3NH_2 + 3\,HCl + 2\,H_2O.$$

---

[1]) H. S. Harned, J. Am. Ch. Soc. **42**, 372, 1920.; Herbst, Bio. Ztschr. **115**, 204, 1921.

[2]) Secareano, Bull. Soc. Chim. **41**, 630, 1927.

[3]) I. A. Garden u. F. Fox, J. Ch. Soc. **115**, 1188, 1919.

[4]) Stenhouse, Ann. **66**, 244, 1848.

[5]) A. Piutti-Mazza, Acc. Sc. Fisiche e Mat. Napoli **32**, 97, 1926.

[6]) Raschig, Ber. **18**, 3326, 1885.

[7]) Geisse, Ann. **109**, 284, 1859.

Frankland[1]) behauptet, daß diese Reaktion besser gehe, wenn man das Chlorpikrin in kleinen Mengen in eine Mischung aus Eisenfeilspänen und angesäuertem Wasser gibt.

Behandelt man das Chlorpikrin mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, so findet keine Reaktion statt; wenn man dagegen eine alkoholische Natrium- oder Kalilauge verwendet, so bekommt man einen stufenweisen Zerfall, und nach einiger Zeit scheiden sich Kristalle von Kaliumchlorid ab.

Ammoniak in wässeriger Lösung reagiert nicht mit Chlorpikrin. Wenn man aber diese Substanz mit gasförmigem Ammoniak sättigt, oder wenn man sie mit einer alkoholischen Ammoniaklösung reagieren läßt, so bildet sich Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat (Stenhouse). Nach Hoffmann[2]) bildet sich dagegen, wenn man Chlorpikrin mit einer alkoholischen Ammoniaklösung im Autoklaven auf 100° C erhitzt, Guanidin nach der Gleichung:

$$CCl_3NO_2 + 3\,NH_3 = NH{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2} + 3\,HCl + HNO_2.$$

Chlorpikrin reagiert mit Natrium- oder Kaliumsulfit unter Bildung der entsprechenden Salze der Nitromethandisulfonsäure[3]) nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} &CCl_3NO_2 + 3\,Na_2SO_3 + H_2O \\ &= CHNO_2(SO_3Na)_2 + 3\,NaCl + NaHSO_4. \end{aligned}$$

Diese Reaktion muß in der Wärme bei 90 bis 100° C ausgeführt werden und verläuft in alkoholischer wie auch in wässeriger Lösung sehr rasch. Natriumnitromethandisulfit, das Produkt dieser Reaktion, bildet kleine rundliche Scheibchen, die in kaltem Wasser schwer und in warmem Wasser leicht löslich sind. Nach Rathke[4]) erhält man, wenn man während der Reaktion übermäßig erwärmt, ein Salz, das die $NO_2$-Gruppe nicht mehr enthält und dem man folgende Formel zuschreibt:

$$CH(SO_3Na)_3.$$

Behandelt man Chlorpikrin mit alkoholischer Jodkaliumlösung[5]), so zerfällt es nach der Gleichung:

$$CCl_3NO_2 + 4\,KJ = CJ_4 + 3\,KCl + KNO_2.$$

Durch Einwirkung von Bromkali auf Chlorpikrin erhält man eine Mischung von Tetrabromkohlenstoff, Brompikrin, Nitromethan usw.

---

[1]) Frankland, J. Ch. Soc. **115**, 159, 1919.
[2]) Hoffmann, Ber. **1**, 145, 1868.
[3]) Rathke, Ann. **161**, 153, 1872.
[4]) Rathke, Ann. **167**, 219, 1873.
[5]) G. D. Ssytschew, Journ. Chim. Promisclennosti **7**, 1168, 1930.

Natriumcyanid in wässeriger alkoholischer Lösung reagiert energisch mit Chlorpikrin unter Bildung verschiedener Verbindungen: Natriumchlorid, Natriumnitrat, Natriumcarbonat, Natriumoxalat, Chlorcyan usw.[1]).

Chlorpikrin reagiert auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumäthylat unter Bildung von Natriumnitrat, Natriumchlorid und Tetraäthylester der Orthocarbonsäure. Die sich abspielende Reaktion ist folgende[2]):

$$CCl_3NO_2 + 4\,C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2.$$

In analoger Weise reagiert Chlorpikrin mit Natriumäthylat[3]).

Mit den Mercaptanen reagiert das Chlorpikrin bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure und des Esters der Orthonitrothioameisensäure nach der Gleichung:

$$3\,R{-}SH + CCl_3NO_2 = (R{-}S)_3 \cdot C \cdot NO_2 + 3\,HCl.$$

Von Ray und Das[4]) angestellte Versuche haben ergeben, daß in der Wärme diese Reaktion schneller abläuft und von der Bildung nitroser Gase begleitet ist, nach der Gleichung:

$$2\,(R{-}S)_3 \cdot C \cdot NO_2 \longrightarrow (R{-}S)_3 \cdot C \cdot O \cdot C \cdot (R{-}S)_3 + N_2O_3.$$

Neuere Untersuchungen von Nekrassow[5]) ergaben jedoch, daß das Chlorpikrin unter diesen Bedingungen oxydierend auf das Mercaptan wirkt unter Bildung eines Bisulfids von der Formel $R \cdot S{-}S \cdot R$ und Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff:

$$2\,(R{-}S)_3 \cdot C \cdot NO_2 \longrightarrow 3\,R \cdot S{-}S \cdot R + 2\,CO_2 + N_2.$$

Bei dieser Reaktion zwischen Chlorpikrin und Mercaptan bildet sich eine intensive gelbrote Färbung, die in Gegenwart der Kalisalze des Mercaptans leichter erscheint als bei freien Mercaptanen. Da sich eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet, so kann diese Reaktion für den Nachweis von Chlorpikrin herangezogen werden (s. S. 119).

Chlorpikrin oxydiert auch bei gewöhnlicher Temperatur Hydrazin unter Entwicklung von Stickstoff[6]). Tronow und Gerschewitsch[7]) haben die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorpikrin und Hydrazin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff usw.) untersucht.

---

[1]) Bassett, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Ch. 1866, S. 49; Nekrassow, l. c.
[2]) H. Bassett, Ann. **132**, 54, 1864; Röse, Ann. **205**, 249, 1880.
[3]) H. Hartel, Ber. **60**, 1841, 1927.
[4]) Ray u. Das, J. Ch. Soc. **115**, 1308, 1919; **121**, 323, 1922.
[5]) Nekrassow u. Melnikow, Ber. **62**, 2091, 1929.
[6]) A. Killen Macbet u. D. Pratt, J. Ch. Soc. **119**, 1356, 1921.
[7]) Tronow u. Gerschewitsch, Journ. Russ. Phys. Ch. Ob. **60**, 171, 1928.

Hinsichtlich des Verhaltens von Chlorpikrin gegenüber den Metallen bestehen sehr verschiedene Ansichten. Nach Ireland[1]) greift Chlorpikrin Stahl wenig, energischer dagegen Kupfer und Blei an. Amerikanische Veröffentlichungen versichern dagegen, daß Chlorpikrin die Eigenschaft habe, alle Metalle anzugreifen. Die korrodierende Wirkung der Substanz auf Metalle werde aber herabgesetzt durch die Tatsache, daß sie die Oberfläche verändere und so eine Schutzschicht bilde, welche die Metalle gegen den weiteren Angriff des Chlorpikrins schütze.

Die Dämpfe des Chlorpikrins reizen die Augen stark. Nach amerikanischen Angaben (Fries) schließen sich die Augen schon nach 3 bis 30 Sekunden Aufenthalt in einer Atmosphäre, die 2 bis 25 mg Chlorpikrin im $m^3$ Luft enthält. Bei einer Konzentration von 19 mg Chlorpikrin im $m^3$ Luft beginnen die Augen zu tränen; die Unerträglichkeitsgrenze ist etwa 60 mg im $m^3$ Luft.

Außer als Reizstoff wirkt Chlorpikrin auch als Gift. Eine Konzentration von 2 g pro $m^3$ ist imstande, den Tod schon nach einer Verweilzeit von einer Minute hervorzurufen (Lustig). Tödlichkeitsprodukt 2000.

## 2. Brompikrin, $CBr_3NO_2$ (Mol.-Gew. = 298)

Brompikrin wurde 1854 von Stenhouse[2]) dargestellt, als er die Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure untersuchte. Es wurde im Kriege 1914—1918 als Kampfstoff nicht verwandt.

**Darstellung.** Die Verbindung kann auf verschiedene Weise hergestellt werden:

a) Durch Einwirkung von Pikrinsäure auf Bromkalk[3]);

b) durch Einwirkung von Brom und Kaliumcarbonat auf Nitromethan[4]);

c) durch Einwirkung von Brom auf Nitranilinsäure [= Paradinitrodioxychinon[5])].

Die geeignetste Methode, um im Laboratorium Brompikrin herzustellen, ist nach Bolas und Groves folgende[6]):

Man mischt in einem Kolben 4 Teile Calciumoxyd mit 50 Teilen Wasser. Nachdem man die Mischung abgekühlt hat, fügt man in kleinen Mengen 6 Teile Brom hinzu, wobei man den Kolben beständig schüttelt

---

[1]) Ireland, Medical Aspects of Gas Warfare, S. 298. Washington 1926.
[2]) Stenhouse, Ann. **91**, 307, 1854.
[3]) Groves u. Bolas, Ber. **3**, 370, 1870.
[4]) Meyer u. Tscherniak, Ann. **180**, 122, 1875.
[5]) Levy u. Jedlicka, Ann. **249**, 85, 1888.
[6]) Bolas u. Groves, Ann. **155**, 253, 1870.

und von außen kühlt, um einen übermäßigen Anstieg der Temperatur zu verhindern. Dann fügt man einen Teil Pikrinsäure hinzu und unterwirft die Mischung der Destillation. Das Brompikrin geht in der ersten Fraktion des Destillats über, scheidet sich vom Wasser und wird über Calciumchlorid getrocknet.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Brompikrin bildet prismatische Kristalle, die bei 10,25° C schmelzen. Es siedet bei 127° C bei einem Druck von 118 mm Hg.

Das spez. Gew. beträgt 2,811 bei 12,5° C und 2,79 bei 18° C[1]).

Es ist wenig löslich in Wasser, während es sich leicht löst in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Äther. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Brompikrin beim Hinzufügen von Wasser ab.

Es löst Jod nur in kleinen Mengen, wobei es eine violette Färbung annimmt.

Brompikrin zeigt ein ähnliches chemisches Verhalten wie Chlorpikrin, jedoch ist es gegen chemische Agenzien weniger stabil als jenes. Unter Einwirkung von Verbindungen, die Brom abgeben, verwandelt es sich in Tetrabromkohlenstoff von der Formel $CBr_4$ (Bolas und Groves).

Mit Kaliumjodid und -nitrit reagiert es unter Abscheidung von Jod nach der Gleichung[2]):

$$2\,CBr_3NO_2 + 6\,KJ + 2\,KNO_2 = C_2K_2(NO_2)_4 + 6\,KBr + 3\,J_2.$$

Mit Cyankali in alkoholischer Lösung reagiert es kalt unter Bildung von Bromcyan und dem Kalisalz des symmetrischen Tetranitroäthans[3]).

Eine alkoholische Lösung von Brompikrin scheidet unter Einwirkung von Silbernitrat in der Kälte langsam, in der Wärme rasch Silberbromid ab (Stenhouse).

Behandelt man Brompikrin mit Kalilauge (1 Teil KOH und 1,5 $H_2O$), so löst es sich zuerst langsam, und zerfällt dann unter Abscheidung von Kaliumbromid[4]). In der Kälte wird es durch die Einwirkung von Schwefelsäure nicht zersetzt. Bei rascher Erwärmung zerfällt es unter Explosionserscheinungen.

Brompikrin reagiert wie Chlorpikrin mit Hydrazin unter Entwicklung von Stickstoff[5]). Es reagiert außerdem, jedoch sehr langsam, mit Natriumäthylat[6]).

---

[1]) Nekrassow, Khimija Otravljajusctscikh Vesctscestv, S. 125. Leningrad 1929.

[2]) L. Hunter, J. Ch. Soc. **123**, 543, 1922.

[3]) Scholl u. Brenneisen, Ber. **31**, 642, 1898.

[4]) Wolff u. Rüdel, Ann. **294**, 202, 1897.

[5]) A. Killen Macbeth u. D. Pratt, J. Ch. Soc. **119**, 1356, 1921.

[6]) L. Hunter, l. c.

Die Dämpfe des Brompikrins reizen die Augen. Die kleinste Konzentration, die Tränenreiz erzeugen kann, ist nach Lindemann[1]) 30 mg pro $m^3$ Luft. Nach den Untersuchungen von Mayer[2]) ist das Brompikrin acht- bis zehnmal weniger giftig als das Chlorpikrin.

## Analysen der halogenierten Nitroverbindungen

**Nachweis des Chlorpikrins.** Der Nachweis des Chlorpikrins kann wegen der starken Reizwirkung dieses Kampfstoffes auf die Augen im einfachsten Fall mit den Sinnesorganen geführt werden.

Für den Nachweis des Chlorpikrins mit chemischen Mitteln sind bis heute folgende Methoden vorgeschlagen worden, die nach Deckert[3]) aber in keinem Falle die Empfindlichkeit des Nachweises mit dem Geruchssinn erreichen.

**Methode der pyrogenen Zersetzung[4]).** Eine der sichersten Methoden, um das dampfförmig in der Luft verteilte Chlorpikrin nachzuweisen, besteht in der thermischen Zersetzung des zu prüfenden Gasgemisches und der anschließenden Untersuchung der Zerfallsprodukte auf Chlor.

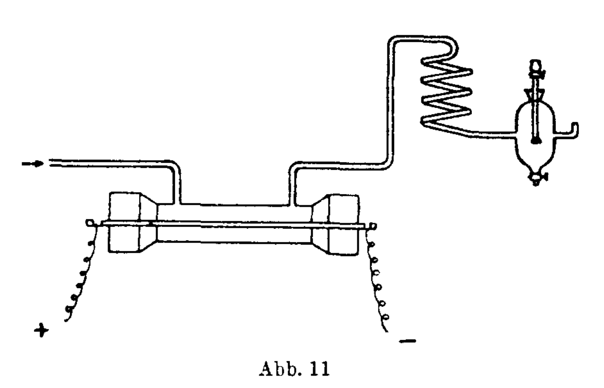



Abb. 11

Man läßt hierzu das Gasgemisch durch ein fast bis auf Rotglut erhitztes Quarz- oder Porzellanrohr streichen und leitet die Zerfallsprodukte durch eine Lösung von Kaliumjodid und Stärke. Wenn in der zu prüfenden Mischung Chlorpikrin vorhanden ist, so wird bei der Zersetzung Chlor frei, welches das Jod aus dem Kaliumjodid austreibt. Das in Freiheit gesetzte Jod färbt dann die Stärke blau.

---

1) Lindemann, Toksykologja chemicznych srodkow bojowych, S. 379. Warschau 1925.

2) A. Mayer, C. R. **171**, 1396, 1920.

3) W. Deckert, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **109**, 485, 1929.

4) A. C. Fieldner, Oberfell usw., J. Ind. Eng. Ch. **11**, 519, 1919.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht auch der von Engel[1]) vorgeschlagene „Indikatorapparat". Er besteht aus einem Glasrohr, das innen einen Silitstab trägt, der elektrisch auf Rotglut erhitzt werden kann (s. Abb. 11). Dieses Rohr ist mit einem besonderen Glasbehälter verbunden, in dessen Inneres der Schaft eines Tropftrichters ragt, der einen Tropfen einer Jodstärkelösung trägt. Um den Nachweis von Chlorpikrindämpfen in der Luft zu führen, läßt man das Gasgemisch bei der Prüfung durch den Apparat strömen. Wenn Chlorpikrin vorhanden ist, färbt sich der Tropfen innerhalb 30 Sekunden blau.

Die Empfindlichkeit der Reaktion hängt stark von dem Alter der Jodstärkelösung ab. Es ist deshalb von Vorteil, immer frisch hergestellte Lösungen zu verwenden[2]).

**Flammenmethode.** Eine andere Nachweismethode beruht ebenfalls auf dem thermischen Zerfall des Chlorpikrins und besteht darin, daß man das zu prüfende Gasgemisch in einen Gasbrenner einleitet, in dessen Flamme eine Kupferspirale angebracht ist und auf Rotglut gehalten wird[3]).

Die Flamme färbt sich bei Anwesenheit von Chlorpikrin, schon bei einer Konzentration von 0,25 mg pro Liter Luft grün (Krczil).

**Methode von Ray und Das[4]).** Diese Nachweimsethode beruht auf einer kürzlich von Ray und Das entdeckten Reaktion, nach der Chlorpikrin mit den Kalisalzen der Mercaptane unter Bildung unlöslicher Kondensationsprodukte reagiert.

Nach Nekrassow[5]) läßt man, um den Chlorpikrinnachweis nach dieser Methode zu führen, das zu prüfende Gasgemisch durch eine alkoholische Lösung des Kaliumsalzes des Dithioäthylenglykols strömen. Bei Vorhandensein von Chlorpikrin scheidet sich ein in Wasser und Benzol unlöslicher gelblicher Niederschlag ab (Schmp. 123° C).

Die Methode kann in geeigneter Weise auch als quantitative Bestimmungsmethode verwendet werden, da das im Chlorpikrinmolekül enthaltene Chlor bei dieser Reaktion quantitativ in Kaliumchlorid umgesetzt wird.

**Methode mit Natriumäthylat.** Bei dieser Methode wird das Chlorpikrin mit Natriumäthylat (s. S. 116) zersetzt und das Natriumnitrit oder das Natriumchlorid nachgewiesen, das sich nach folgender Gleichung bildet:

$$CCl_3NO_2 + 4\,C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2.$$

---

[1]) Engel, Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst. **24**, 451, 1929.

[2]) F. Krczil, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, S. 422. Leipzig 1931.

[3]) Siehe S. 40 dieses Buches und Lamb, J. Am. Ch. Soc. **42**, 78, 1920.

[4]) Ray und Das, J. Ch. Soc. **115**, 1308, 1919; **121**, 393, 1922.

[5]) Nekrassow, Voina i Tecnica **275**, 32, 1926.

Mit dieser Reaktion ist es nach Ireland[1]) möglich, Chlorpikrin auch noch in einer Verdünnung von 1 Teil in 1000000 Teilen Luft nachzuweisen.

**Dimethylanilinpapier.** Der Nachweis des Chlorpikrins mit diesem Papier beruht auf dem Farbumschlag von Weiß zu Gelb oder Braun, der bei Gegenwart dieses Kampfstoffes auftritt.

Das Dimethylanilinpapier wird hergestellt, indem man einen Streifen Filtrierpapier mit einer 5- bis 10%igen Lösung von Dimethylanilin in Benzol tränkt[2]).

**Andere Farbreaktionen des Chlorpikrins.** Wenn man einen Teil der zu untersuchenden Substanz mit einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung kocht und dann wenige $cm^3$ Thymol hinzufügt, so bildet sich bei Vorhandensein von Chlorpikrin eine gelbe Färbung, die bei Zusatz von Schwefelsäure in Rotviolett umschlägt.

Beim Hinzufügen von Resorcin tritt dagegen eine rote Färbung auf[3]).

## Quantitative Bestimmung

**Gasvolumetrische Methode von Dumas.** Die quantitative Bestimmung von Chlorpikrin kann in der Weise ausgeführt werden, daß man das zu untersuchende Produkt zersetzt und nach der gasvolumetrischen Methode von Dumas das Volumen des sich entwickelnden Stickstoffs bestimmt. Es ist ratsam[4]), bei dieser Methode ein ziemlich langes Verbrennungsrohr zu gebrauchen, dessen vorderer Teil bis auf 8 bis 10 cm mit einer Mischung von Kupferspänen und reduziertem Kupfer gefüllt ist. Außerdem ist es günstig, die Verbrennung sehr langsam vor sich gehen zu lassen, damit nach Möglichkeit verhindert wird, daß etwas von dem Stickoxyd dem Zerfall entgeht.

**Methode mit Natriumsulfit[5]).** Diese Methode beruht auf der schon besprochenen Reaktion zwischen Natriumsulfit und Chlorpikrin:

$$CCl_3NO_2 + 3\,Na_2SO_3 + H_2O$$
$$= CHNO_2(SO_3Na)_2 + 3\,NaCl + NaHSO_4.$$

Praktisch führt man diese Bestimmung so aus, daß man zu einer bestimmten Menge Chlorpikrin, die sich in einem kleinen Kolben mit Rückflußkühler befindet, einen Überschuß einer wässerig-alkoholischen

[1]) Ireland, Medical Aspects of Gas Warfare, S. 298, Washington 1926.
[2]) Deckert, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **109**, 485, 1929.
[3]) Guillemard u. Labat, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1919.
[4]) Stenhouse, Ann. **66**, 245, 1848.
[5]) Thompson u. Black, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 1067, 1920.

Natriumsulfitlösung hinzufügt. Diese wird in der Weise hergestellt, daß man 10 g Natriumsulfit zu 250 $cm^3$ Wasser hinzugibt und dann mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol verdünnt. Man erwärmt die Flüssigkeit im Kölbchen sorgfältig, um den Alkohol auszutreiben, bis das Gesamtvolumen etwa auf 10 $cm^3$ zurückgegangen ist, und füllt dann mit Wasser bis 100 $cm^3$ auf. Man fügt 10 $cm^3$ Salpetersäure und einen Überschuß eingestellter Silbernitratlösung hinzu, erwärmt, um die nitrosen Dämpfe zu entfernen und das Silberchlorid auszufällen, kühlt ab und titriert den Überschuß an Silbernitrat mit Ammoniumrhodanidlösung (Indikator Eisenalaun).

Diese Methode kann nach Aksenow[1]) auch dazu verwendet werden, um Chlorpikrindämpfe in der Luft nachzuweisen. Hierzu läßt man ein bestimmtes Volumen des Gasgemisches durch eine wässerig-alkoholische Lösung von Natriumsulfit strömen, kocht und bestimmt die Menge des gebildeten Chlors nach der Methode von Volhard.

**Methode mit Natriumperoxyd.** Diese Methode besteht darin, das Chlorpikrin mit Natriumperoxyd zu zersetzen, und dann das bei der Reaktion frei werdende Chlor maßanalytisch zu bestimmen[2]).

Man läßt ein bestimmtes Volumen des Gasgemisches bei der Untersuchung durch eine Waschflasche strömen, die 50 $cm^3$ einer Lösung von 1% Natriumperoxyd in 50%igem Äthylalkohol enthält. Die Lösung wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst 2 g Natriumperoxyd in 100 $cm^3$ Eiswasser, entnimmt unmittelbar vor Gebrauch 25 $cm^3$ dieser Lösung und verdünnt sie mit 25 $cm^3$ 95%igem Alkohol.

Wenn das Chlorpikrin mit der alkoholischen Natriumperoxydlösung in Berührung kommt, so zerfällt es unter Bildung von Natriumchlorid, das, nachdem die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert wurde (Indikator Phenolphthaleïn) maßanalytisch mit n/100 Silbernitratlösung bestimmt wird (Indikator Kaliumchromat).

Die Anzahl der $cm^3$ verbrauchter Silbernitratlösung gibt, multipliziert mit 0,546, die Menge des im untersuchten Luftvolumen enthaltenen Chlorpikrins in mg an.

Nach Fieldner ist es günstig, das zu untersuchende Gasgemisch mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1000 $cm^3$ pro Minute durch die alkoholische Natriumperoxydlösung strömen zu lassen.

---

[1]) Aksenow, Metodica Toksikologii boevisc otravljajusctscikh Vesctscestv, S. 95. Moskau 1931.

[2]) Fildner u. Mitarb., J. Ind. Eng. Ch. **11**, 519, 1919.

Neuntes Kapitel

# Cyanverbindungen

Die chemischen Kampfstoffe, die in die Gruppe der Cyanverbindungen gehören, sind durch die Gegenwart des CN-Radikals in ihren Molekülen charakterisiert.

Nach den bisherigen Untersuchungen weiß man, daß diesem Radikal die beiden folgenden Formeln zugeschrieben werden können:

$$—C \equiv N, \qquad —N = C.$$

Von diesen scheint die mit dem zweiwertigen Kohlenstoff die als Kampfstoffe geeignetere zu sein.

Von den verschiedenen Verbindungen, welche die CN-Gruppe enthalten, sind im Kriege 1914—1918 besonders Cyanwasserstoffsäure, Bromcyan und Phenylcarbylaminchlorid angewendet worden. Gegen Ende des Krieges und unmittelbar nach dem Kriege wurden verschiedene andere Verbindungen mit CN-Gruppen untersucht. Unter diesen sind als wirksame Kampfstoffe Chlorbenzylcyanid, Brombenzylcyanid, Diphenylarsincyanid, Phenarsazincyanid usw. zu erwähnen.

## 1. **Cyanwasserstoffsäure,** HCN (Mol.-Gew. = 27)

Die Cyanwasserstoffsäure wurde im Jahre 1782 von Scheele entdeckt. Seitdem betrachtete man sie als eine besonders giftige Verbindung. Erst im Verlauf des Krieges stellte sich heraus, daß die Substanz infolge ihres hohen Dampfdruckes und ihrer großen Diffusionsgeschwindigkeit als Kampfstoff wenig wirksam war.

Die Darstellung der Cyanwasserstoffsäure ist auf verschiedene Arten möglich: einmal kann man einen elektrischen Funken in einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff überschlagen lassen:

$$C_2H_2 + N_2 = 2\,HCN,$$

oder man erwärmt Chloroform mit Ammoniak:

$$H—C \begin{matrix} \diagup Cl \\ —Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \diagdown \\ H — \\ H \diagup \end{matrix} N = 3\,HCl + HCN.$$

Eine allgemein angewandte, speziell zur Darstellung wasserfreier Cyanwasserstoffsäure geeignete Methode besteht in der Zersetzung eines Cyanids mit einer Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure usw.):

$$KCN + HCl = KCl + HCN,$$
$$Hg(CN)_2 + H_2S = HgS + 2\,HCN.$$

**Darstellung im Laboratorium**[1]). In einem Kolben, der durch einen Stopfen mit doppelter Bohrung verschlossen ist, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter und durch dessen andere ein Gasableitungsrohr geführt ist, werden 100 g gekörntes, möglichst carbonatfreies Kaliumcyanid gegeben. An das Ableitungsrohr sind hintereinander zwei U-Rohre mit gekörntem, getrocknetem Chlorcalcium angeschlossen, die in ein Wasserbad von 35° C eingetaucht sind. Mit diesen beiden Rohren werden dann zwei weitere U-Rohre verbunden, von denen das erste mittels einer Kältemischung auf — 10°[2]) und das zweite auf + 20° C gehalten wird. Die beiden Rohre, welche die Aufgabe haben, die sich während der Reaktion bildende Cyanwasserstoffsäure zu kondensieren, tragen jede am unteren Teil eine Glasröhre mit einem Hahn, die mittels eines Stopfens mit einem wiederum äußerlich gekühlten Kölbchen verbunden ist, in dem die flüssige Cyanwasserstoffsäure gesammelt wird.

Zu Beginn der Operation ist es günstig, einen trockenen Luftstrom durch die ganze Apparatur streichen zu lassen. Hierauf bereitet man eine wässerige Lösung von Schwefelsäure (1 : 1) vor, kühlt sie ab und läßt sie dann langsam durch den Tropftrichter auf das Kaliumcyanid tropfen. Man regelt die Ausflußgeschwindigkeit derart, daß im ersten Kondensationsgefäß sich pro Sekunde ein Tropfen der flüssigen Cyanwasserstoffsäure kondensiert. Wenn die Entwicklung der Cyanwasserstoffsäure gegen Ende der Operation langsamer wird, kann man den Inhalt des Kolbens bis zum beginnenden Sieden erwärmen.

Die Cyanwasserstoffsäure, die sich während der Reaktion entwickelt, kondensiert zum größten Teil in der ersten U-Röhre und wird im angeschlossenen Gefäß gesammelt.

Will man in einem Raum von 100 $m^3$ Inhalt gasförmige Cyanwasserstoffsäure[3]) in einer bestimmten Konzentration, z. B. 1 Volumprozent, herstellen, so fügt man zu 4,4 Liter Wasser, das auf 50 bis 60° C erwärmt ist, 2,6 Liter Schwefelsäure von 60° Bé und bringt in die noch warme Mischung möglichst rasch 2,75 kg Natriumcyanid.

---

[1]) Made u. Panting, J. Ch. Soc. **73**, 256, 1898.

[2]) Es ist ratsam, nicht unter — 10° C zu kühlen, sonst kristallisiert die Cyanwasserstoffsäure aus und verhindert den weiteren Durchgang des Gases.

[3]) Sieverts u. Hermsdorf, Z. angew. Ch. **34**, 5, 1921.

**Industrielle Herstellung.** Die Cyanwasserstoffsäure wurde bis in jüngste Zeit ausschließlich durch Erhitzen von Ferrocyankali mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt; statt dessen zieht man es heutzutage vor, die Cyanide des Natriums oder Kaliums zu verwenden, die in großen Mengen synthetisch billig hergestellt werden. Im allgemeinen läßt man eine wässerige 50%ige Schwefelsäurelösung in eine konzentrierte Natriumcyanidlösung oder auf Natriumcyanidstückchen tropfen und erwärmt dann, um die Entwicklung der Cyanwasserstoffsäure zu beschleunigen. Die sich entwickelnde Säure wird getrocknet, indem man sie durch Chlorcalcium streichen läßt und dann verflüssigt, dadurch, daß man sie nacheinander zuerst durch eine in Wasser von 15° C tauchende Kühlschlange und dann durch einen mit Salzlösung auf 0° C gehaltenen Kühler schickt.

Heutzutage werden in der Industrie verschiedene andere Methoden zur Erzeugung der Cyanwasserstoffsäure angewandt. Bekannt ist die Methode der Herstellung durch direkte Synthese aus den Elementen. Sie besteht darin, daß man durch einen Lichtbogen ein Gemisch, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff oder auch Stickstoff und Kohlenwasserstoff, hindurchströmen läßt, z. B. eine Mischung von 20% Methan, 10% Wasserstoff und 70% Stickstoff.

Erwähnenswert ist ferner die Methode zur Bildung von Cyanwasserstoffsäure aus der Schlempe, die aus der Melasse nach der Gärung und Destillation erhalten wird und noch bis etwa 4% Stickstoff in Form von Betaïn enthält. Man destilliert die Schlempe bis zu ungefähr 40° Bé und läßt die flüchtigen Anteile nach Abtrennung des festen Anteils durch einen Überhitzer aus Quarzrohren streichen, wo sie auf etwa 1000° C erhitzt werden. Bei dieser Behandlung verwandeln sich die Stickstoffverbindungen in Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure. Die Gase, die aus dem Erhitzer kommen, werden mit Schwefelsäure ausgewaschen, um das Ammoniak abzutrennen, während die Cyanwasserstoffsäure durch Alkalilauge gebunden wird. Auf diese Art werden rund 50% des Stickstoffgehaltes, der in der Melasseschlempe enthalten ist, in Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure umgewandelt, während die andere Hälfte als elementarer Stickstoff verlorengeht.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die ausgeprägt nach bitteren Mandeln riecht. Sie siedet bei 26,5° C. Beim Abkühlen erstarrt sie zu einer kristallinen Masse, die bei — 15° C schmilzt. Im Gaszustand ist sie farblos und besitzt eine Dichte von 0,948, d. h. 1 Liter gasförmige Cyanwasserstoffsäure wiegt bei 0° C und 760 mm 1,21 g. Das spez. Gew. der flüssigen Cyanwasserstoffsäure ist 0,7058 bei 7° C und 0,6969 bei 18° C. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 15° C ist 0,0019. Die

kritische Temperatur ist 138,5 und der kritische Druck 53,3 Atm. Die Verdampfungswärme beträgt 210,7 cal. Der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen ist folgender[1]):

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| — 10 | 165 | 14,8 | 504 |
| 0 | 256 | 18,0 | 567 |
| 4 | 380 | 25,6 | 757 |
| 10,8 | 427 | | |

Dieses hohen Dampfdruckes wegen — abgesehen von dem niedrigen spezifischen Gewicht — ist es schwierig, im offenen Gelände hohe Konzentrationen von Cyanwasserstoffsäure aufrechtzuerhalten. Da man außerdem festgestellt hatte, daß sich die Giftwirkung der Substanz sehr stark mit der Verdünnung verminderte, so mußte man während des Krieges zu zahlreichen Kunstgriffen seine Zuflucht nehmen, um sie seßhafter zu machen. So versuchte Lebeau in Frankreich, sie mit Chloriden zu mischen, die zur Nebelerzeugung dienen, wie die Chloride von Zinn, Titan, Arsen. Er kam zu dem Resultat, daß die an sich schon kleine Beständigkeit der Cyanwasserstoffsäure durch solche Zusätze noch vermindert wurde. Er schlug vor, diesen Mischungen einige Prozente Chloroform zuzusetzen, und so entstand die von den Franzosen als „Vincennite“ bezeichnete Mischung. Sie bestand aus 50% Cyanwasserstoffsäure, 30% Arsentrichlorid, 15% Zinntetrachlorid, 5% Chloroform.

Die Cyanwasserstoffsäure mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther usw. Sie löst sich auch in Wasser. Die wässerige Lösung gibt eine schwach saure Reaktion und verändert sich mit der Zeit. Die gelöste Cyanwasserstoffsäure verwandelt sich teils in eine braune flockige Substanz und teils in Ammoniumformiat, weil das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur die Gruppe CN der Cyanwasserstoffsäure verseift.

Die wasserfreie Säure hält sich auf die Dauer nicht, sondern zersetzt sich nach und nach, manchmal explosionsartig. In Geschosse abgefüllt, wird sie schon nach einigen Tagen unschädlich. Der Zerfall kann durch Zusatz kleiner Mengen Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure usw.[2]), verhindert oder wenigstens verzögert werden.

Die Cyanwasserstoffsäure ist brennbar und verbrennt mit schwach violetter Flamme.

Nach diesen Betrachtungen bietet ihr chemisches Verhalten zwei Reaktionsmöglichkeiten. Wegen der CN-Gruppe verhält sie sich wie ein

[1]) Bredig u. Teichmann, Z. f. Elektroch. 31, 449, 1925.
[2]) Walker u. Eldred, J. Ind. Eng. Ch. 17, 1074, 1925.

Nitril — das Nitril der Ameisensäure — und verwandelt sich, mit Verseifungsmitteln versetzt, in Ameisensäure. Aus dieser kann sie nach der allgemeinen Methode der Nitrildarstellung wieder neu gewonnen werden:

$$\underset{CN}{\overset{H}{|}} \rightleftarrows \underset{CONH_2}{\overset{H}{|}} \rightleftarrows \underset{COONH_4}{\overset{H}{|}} \rightleftarrows \underset{COOH}{\overset{H}{|}}.$$

Außerdem reagiert sie wie die Nitrile mit naszierendem Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) unter Umwandlung in primäre Amine:

$$HCN + 2\,H_2 = CH_3NH_2.$$

Die Cyanwasserstoffsäure verhält sich in diesem Fall wie eine echte Säure. Sie ist jedoch sehr schwach und ihre Salze werden schon durch das Kohlendioxyd der Luft zersetzt. Deshalb riechen die Alkalicyanide immer mehr oder weniger nach bitteren Mandeln.

Cyanwasserstoffsäure bildet mit verschiedenen organischen Verbindungen Additionsverbindungen, so z. B.

mit Zinntetrachlorid bildet sich $SnCl_4 \cdot 2\,HCN$,
„ Titantetrachlorid „ „ $TiCl_4 \cdot 2\,HCN$,
„ Zinkchlorid „ „ $ZnCl_2 \cdot 3\,HCN$.

Die kleinste mit dem Geruchsinn noch feststellbare Konzentration ist 1 mg pro m³ Luft (Smolczyk). Die tödliche Konzentration beträgt nach Flury 0,12 bis 0,15 g pro m³ nach ½- bis 1stündigem Einatmen.

Das Tödlichkeitsprodukt variiert je nach der Konzentration von 1000 bis 4000.

## 2. Die Halogenverbindungen des Cyans

Die Halogenverbindungen des Cyans können als Derivate der Cyanwasserstoffsäure angesehen werden, in denen das Wasserstoffatom durch ein Halogenatom ersetzt ist.

Die Kampfstoffeigenschaften dieser Verbindungen sollen nach einigen Autoren denen der Cyanwasserstoffsäure überlegen sein, weil mit der kräftigen Giftwirkung, die von der Gruppe CN herrührt, auch eine Reizwirkung verbunden sei, die der Gegenwart des Halogens im Molekül zuzuschreiben sei.

Die Darstellungsmethoden der Halogenverbindungen des Cyans benutzen im allgemeinen die Reaktion der Halogene mit den Cyanverbindungen (des Natriums, des Kaliums, des Quecksilbers usw.) oder mit der Cyanwasserstoffsäure selbst. Die Reaktion zur Bildung der Cyanhalogenide kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden[1]:

$$X_2 + MCN = MX + XCN \quad (X = \text{Halogen}).$$

---

[1]) V. Grignard u. P. Crouzier, Bull. Soc. Chim. **29**, 214, 1921.

Aus der obenstehenden Gleichung geht hervor, daß nur die eine Hälfte des Halogens sich mit der Gruppe CN verbindet, während die andere Hälfte sich mit dem Metall zu einer Verbindung vereinigt, die vom Gesichtspunkt militärischer Anwendung ohne Interesse ist. Zur Vermeidung des Halogenverlustes sind verschiedene andere Darstellungsmethoden vorgeschlagen worden. Im allgemeinen ist es ratsam, dem reagierenden Gemisch ein Oxydationsmittel (Natriumchlorat) zuzusetzen, ähnlich wie bei der Darstellung der halogenierten Ketone (s. S. 99).

Die Halogenverbindungen des Cyans reagieren leicht mit vielen Verbindungen: so z. B. mit Jodwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure usw., wobei immer Cyanwasserstoffsäure gebildet und Jod, Schwefel in Freiheit gesetzt oder schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird usw.[1]).

Während des Krieges 1914—1918 wurden sie wegen der wenig günstigen physikalischen Eigenschaften nur in beschränktem Umfang angewandt.

### a) Chlorcyan, CNCl (Mol.-Gew. = 61,47)

Chlorcyan wurde von Wurtz entdeckt und zum ersten Male von Berthelot dargestellt. Während des Krieges verwendeten es die Franzosen allein oder in Mischung mit Arsentrichlorid (Vivrite).

**Darstellung im Laboratorium**[2]). Es wird dargestellt durch die Einwirkung von Chlor auf Cyankali:

In einen Kolben von 300 $cm^3$ Fassungsvermögen werden etwa 100 $cm^3$ einer bei $0^0$ C gesättigten wässerigen Lösung von Chlor getan. Unter Kühlung läßt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von Cyankalium bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Chlors langsam zutropfen. Man sättige noch einmal mit Chlor und füge immer noch langsam weitere Kaliumcyanidlösung hinzu, wobei zu beachten ist, daß kein Überschuß vorhanden sein darf, der sonst den Zerfall des Chlorcyans hervorrufen würde. Das gebildete Chlorcyan trennt man von der wässerigen Lösung ab, indem man auf dem Wasserbade erwärmt.

**Industrielle Herstellung.** Auch in der Industrie wird das Chlorcyan durch Einwirkung von Chlor auf Natriumcyanid dargestellt[3]).

In einen großen eisernen Behälter, der mit Kühlschlangen versehen ist, werden zwei Lösungen, eine von Schwefelsäure und eine von Kaliumcyanid gleichzeitig eingeleitet. Unter gleichzeitiger Kühlung läßt man nun Chlor einströmen. Nach beendeter Reaktion trennt man das Chlor-

---

[1]) Chattaway u. Wadmore, J. Ch. Soc. **81**, 191, 1902.

[2]) Hantzsch u. Mai, Ber. **28**, 2471, 1895.

[3]) Mauguin u. Simon, C. R. **169**, 383, 1919; Ann. d. Chem. (9) **15**, 18, 1921.

cyan durch Destillation ab und reinigt es von den gasförmigen Reaktionsprodukten, indem man es eine Anzahl von Reinigungstürmen durchstreichen läßt, zwei, die mit Marmorgrieß gefüllt sind, um die zusammen mit dem Chlorcyan überdestillierte Salzsäure zurückzuhalten, zwei mit Chlorcalcium, um Spuren von Feuchtigkeit zu entziehen, und endlich einer mit Bimsstein und Arsenik, um eventuell vorhandenes Chlor zu binden. Das so erhaltene trockene und reine Chlorcyan wird in Eisengefäßen, die innen mit Blei ausgekleidet sind, aufbewahrt. Ausbeute 80%.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chlorcyan ist eine farblose sehr flüchtige Flüssigkeit. Es siedet bei 12,5° C und wird bei — 6,5° C (Manguin) fest. Sein spez. Gew. ist 1,2. Die Dampfdichte ist 2,1. Es ist in Wasser löslich (1 Vol. Wasser von 20° C löst 25 Volumenteile Chlorcyan), ferner in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther usw.[1]). Die alkoholische Lösung zersetzt sich sehr leicht.

Der Dampfdruck des Chlorcyans bei verschiedener Temperatur ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| — 10 | 270,51 | 20 | 1001,87 |
| 0 | 444,11 | 30 | 1427,43 |
| 10 | 681,92 | | |

Die Flüchtigkeit bei 15° C beträgt 2600000 mg pro m³.

Die Verdampfungswärme bei 0° C beträgt 109 cal, bei 12,5° C (Siedetemperatur) dagegen 135. Der Ausdehnungskoeffizient ist bei 0° C 0,0015.

Chlorcyan ist wenig stabil: an die Luft gebracht polymerisiert es sich leicht unter Bildung von $(CNCl)_3$. Diese letztere Verbindung schmilzt bei 145° C und siedet bei 100° C. Spez. Gew. 1,32. Löslich in Äther, Chloroform usw.

Das Chlorcyan wird durch Einwirkung von Wasser langsam hydrolysiert, indem sich Cyansäure und Salzsäure bildet nach der Gleichung:

$$CNCl + H_2O \rightleftharpoons HCNO + HCl.$$

Die Reaktion geht rascher unter Einwirkung von wässerigen Alkalien[2]). Mit einer ätherischen Lösung von Ammoniak reagiert es quantitativ unter Bildung von Cyanamid nach der Gleichung[3]):

$$CNCl + 2\,NH_3 = NH_2CN + NH_4Cl.$$

Bei Einwirkung alkalischer Reduktionsmittel, wie Natriumsulfit und Natronlauge bildet es Kaliumcyanid, Natriumchlorid und Natriumsulfat.

[1]) Serullas, Ann. Chim. Phys. (2) **35**, 342.
[2]) Chattaway u. Wadmore, l. c.
[3]) Cloëz u. Cannizzaro, Ann. **78**, 229, 1851.

Setzt man bei gewöhnlicher Temperatur zu einer wässerigen Lösung von Chlorcyan Jodwasserstoff hinzu, so wird Jod in Freiheit gesetzt. Bei vorsichtigem, raschem Erhitzen auf rund 100⁰ nimmt die Menge des sich abscheidenden Jods leicht zu und erreicht schließlich ihren nach der Gleichung zu erwartenden Maximalwert von 80% (Chattaway):

$$CNCl + 2\,HJ = HCN + HCl + J_2.$$

Wenn eine auf etwa 100⁰ C erwärmte wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff mit einer Lösung von Chlorcyan zusammengegeben wird, so scheidet sich Schwefel ab, während die sich bildende Cyanwasserstoffsäure teils hydrolysiert, teils sich mit dem Schwefel unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure vereinigt.

Die wässerige Lösung von Chlorcyan reagiert nicht mit Silbernitrat[1]), während die wässerig-alkoholische Lösung unter Bildung von Chlorsilber reagiert[2]).

Es kann mit Chlorpikrin und Dichlordiäthylsulfid gemischt werden, ohne irgendeine Änderung zu erleiden.

Das technische Chlorcyan enthält etwa 2 bis 5% Cyanwasserstoffsäure.

Eisen, Blei, Aluminium, Zinn, Silber werden durch die Substanz nicht angegriffen. Dagegen greift es Kupfer und Messing etwas an, wobei es jedoch auf diesen Metallen eine Schutzschicht gegen weiteres Zerfressen erzeugt. Die Unerträglichkeitsgrenze, das bedeutet, die geringste Substanzmenge, die ein normaler Mensch während der Dauer von höchstens einer Minute ertragen kann, liegt bei 50 mg pro $m^3$ Luft (Flury).

### b) **Bromcyan,** CNBr (Mol.-Gew. = 105,93)

Bromcyan wurde von den Österreichern im Jahre 1917 in Lösung in Benzol oder in Mischung mit Bromaceton und Benzol (Campiellite) eingesetzt.

Man kann es ähnlich wie Chlorcyan durch Einwirken von Brom auf Kaliumcyanid darstellen.

**Darstellung im Laboratorium**[3]). Auf einen Kolben setzt man einen Korken mit drei Bohrungen, durch die ein Tropftrichter, ein Kühler und ein Thermometer führt. In den Kolben werden 150 g Brom und 50 $cm^3$ Wasser gegeben. Darauf läßt man durch den Tropftrichter, jedesmal nur wenig, unter Umschütteln und Kühlen auf 0⁰ C eine Lösung von 65 g Kaliumcyanid in 120 $cm^3$ Wasser, ebenfalls auf 0⁰ C gekühlt, zufließen. Sobald die rote Farbe des Broms anfängt schwächer zu werden, ver-

---

[1]) Serullas, Berzelius Jahresber. **8**, 90.

[2]) E. Zappi, Rev. de Fac. de Ciencias Quimicas **7**, 1930.

[3]) Scholl, Ber. **29**, 1822, 1896; Grignard, Bull. Soc. Chim. **29**, 214, 1921.

dünnt man die Lösung des Kaliumcyanids im Tropftrichter und läßt vorsichtig weiter zutropfen. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da er sonst den Zerfall des Bromcyans unter Bildung von Nebenprodukten bewirkt, die die Masse schwärzen.

Nach Beendigung der Reaktion füllt man den Inhalt des Kolbens in eine Retorte und erwärmt ihn auf dem Wasserbad auf 65 bis 70° C. Das Bromcyan destilliert und bildet weiße Nadeln, die weiterhin durch erneute Destillation über Chlorcalcium gereinigt werden können.

**Industrielle Herstellung.** Bei der industriellen Darstellung des Bromcyans aus Brom und Natriumcyanid hat man wie beim Chlorcyan einen Verlust von rund der Hälfte des Broms in Form von Natriumbromid zu erwarten:

$$NaCN + Br_2 = NaBr + CNBr.$$

Um diesen Verlust zu vermeiden, fügt man, wie früher erwähnt, Oxydationsmittel, im allgemeinen Natriumchlorat, zu. Es spielt sich folgende Reaktion ab:

$$NaClO_3 + 3\,NaBr + 3\,NaCN + 6\,H_2SO_4$$
$$= 3\,CNBr + NaCl + 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O.$$

Die Darstellung des Bromcyans wird in großen Eisenbehältern ausgeführt, in denen zuerst die Lösung der drei Salze hergestellt wird. Dann läßt man bei einer Temperatur von 25° C langsam Schwefelsäure von 30% zufließen. Nach beendeter Reaktion trennt man das erhaltene Produkt durch Destillation ab. Ausbeute 75%[1]).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Bromcyan besteht aus nadelförmigen Kristallen oder aus durchsichtigen Prismen, die bei 52° C schmelzen. Die Siedetemperatur ist bei 750 mm Druck 61,3° C. Sein spez. Gew. beträgt 1,92, die Dampfdichte 3,6. Der Dampfdruck des Bromcyans bei verschiedenen Temperaturen kann mit Hilfe der Formel berechnet werden (s. S. 7):

$$\log p = 10{,}3282 - \frac{2457{,}5}{273 + t}.$$

Baxter und Wilson[2]) geben folgende experimentelle Werte für den Dampfdruck von Bromcyan bei verschiedenen Temperaturen an:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| — 15 | 6,3 | 25 | 119,5 |
| 0 | 21,2 | 35 | 223,5 |
| 15 | 63,3 | | |

[1]) Ausführliche Beschreibung über die industrielle Darstellung von Bromcyan siehe Ch. Zentr. 1907, I, S. 591; 1908, I, S. 1807.

[2]) Baxter u. Wilson, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1389, 1920.

Flüchtigkeit bei 16° C rund 155000 mg/m³. Die Verbindung löst sich wenig in Wasser, leichter dagegen in Aklohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Bromcyan zeigt ein dem Chlorcyan sehr ähnliches chemisches Verhalten. So z. B. verwandelt es sich, gleich dem Chlorid, mit der Zeit in das polymere Produkt von der Formel $(CNBr)_3$[1]). Dieses Polymer bildet beim Erwärmen wiederum Bromcyan. Aus dem polymerisierten Bromcyan erhält man daher durch Destillation das reine Produkt.

Bei Einwirkung von Wasser zerfällt es bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher bei 100° C: die Hydrolysenprodukte entsprechen denen des Chlorcyan. Es reagiert mit Natron- oder Kalilauge unter Bildung von Bromiden und Cyanaten des Natriums oder Kaliums nach folgender Gleichung[2]):

$$\begin{aligned} CNBr + 2\,NaOH &= NaCN + NaBrO + H_2O \\ &= NaCNO + NaBr + H_2O. \end{aligned}$$

Mit wässeriger Lösung von Ammoniak setzt es sich quantitativ um in Ammoniumbromid und Cyanamid nach der Gleichung:

$$2\,NH_3 + BrCN = NH_4Br + NH_2CN.$$

Dieses Verhalten kann nach Oberhauser[3]) zur Bestimmung des Bromcyan verwendet werden (s. S. 145).

Bei der Einwirkung von Alkalisulfiden auf Bromcyan bilden sich die entsprechenden Rhodanide nach der Gleichung[4]):

$$CNBr + K_2S = KSCN + KBr.$$

Mit verschiedenen anderen Substanzen reagiert Bromcyan leichter als Chlorcyan: So z. B. macht es schon bei Zimmertemperatur aus Jodwasserstoff Jod frei, Schwefel aus Schwefelwasserstoff, ja es oxydiert sogar schweflige Säure zu Schwefelsäure:

$$CNBr + 2\,HJ = J_2 + HBr + HCN,$$
$$CNBr + H_2S = S + HBr + HCN,$$
$$CNBr + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + HBr + HCN.$$

Alle diese Reaktionen verlaufen quantitativ.

Bromcyan liefert mit tertiären Aminen Additionsprodukte der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 - \\ R_3 \diagup \end{matrix} N \begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown CN \end{matrix}.$$

---

1) Ponomarew, Ber. **18**, 3261, 1885.
2) Serullas, Ann. Chim. Phys. **2**, 35, 345; Nef, Ann. **287**, 316, 1895.
3) F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ber. **62**, 1439, 1929.
4) Gutmann, Ber. **42**, 3627, 1909.

Diese sind wenig beständig und zerfallen unter Bildung von Bromalkyl und Dialkylcyanamid nach dem Schema:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix} Br \\ CN \end{matrix} \longrightarrow R_1Br + \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!N-CN.$$

Eine analoge Reaktion verläuft mit den tertiären Arsinen[1]).

Bei Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin in kalter alkoholischer Lösung erhält man eine rotbraune Färbung und Abscheidung weißer Kristalle[2]).

Im Gegensatz zu dem beim Chlorcyan Gesagten kann das Bromid nicht mit Phosgen oder mit Dichlordiäthylsulfid gemischt werden, weil es mit diesen Substanzen reagiert. Statt dessen kann man es mit Chlorpikrin mischen. Während des Krieges 1914—1918 wurde es in Lösungen von Benzol und Bromaceton in folgendem Verhältnis angewandt: Bromcyan 25%, Bromaceton 25%, Benzol 50%.

Bromcyan greift Metalle energisch an. So: Kupfer, Eisen, Zink, Aluminium und auf die Dauer auch Blei und Messing.

Die Unerträglichkeitsgrenze, das bedeutet die geringste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute ertragen kann, liegt bei 85 mg/m³ (Flury).

### c) Jodcyan, CNJ (Mol.-Gew. = 153)

Jodcyan ist ein kräftiger Augenreizstoff. Während des Krieges 1914—1918 ist es als Kampfstoff nicht verwendet worden.

**Darstellung.** Es wird hergestellt durch die Einwirkung von Jod auf Quecksilbercyanid[3]) oder auf Natriumcyanid[4]). In einem Kolben von etwa 200 cm³ Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter, durch dessen andere ein Gaszuleitungsrohr führt, gibt man 12 g Jod und 20 g Wasser. Man schüttelt um und läßt aus dem Tropftrichter nach und nach 50 cm³ einer Lösung von 5 g Kaliumcyanid in 100 cm³ Wasser einfließen. Das Natriumjodid, das sich bei der Reaktion bildet, bringt das Jod in Lösung und die Flüssigkeit im Kolben wird kontinuierlich entfärbt. Wenn das Zusetzen der Natriumcyanidlösung beendet ist, läßt man einen Chlorstrom langsam durch den Kolben perlen und fügt unter dauerndem Schütteln noch die anderen 50 cm³ der Natriumcyanidlösung hinzu. Dabei regelt man den Zufluß derart, daß im Kolben immer

---

1) Steinkopf, Ber. **54**, 2791, 1921.
2) T. Shimidzu, J. Pharm. Soc. Japan **538**, 107, 1926.
3) Seubert, Ber. **23**, 1063, 1890.
4) Nekrassow, l. c.

ein Überschuß von Jod vorhanden ist. Man unterbreche den Chlorstrom, füge noch eine kleine Menge Natriumcyanid hinzu und extrahiere das Reaktionsprodukt mit Äther. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein kristalliner Rest von Jodcyan. Ausbeute 80 bis 85%.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Jodcyan besteht aus weißen Kristallen, die mit der Zeit unter Jodabscheidung zerfallen. Es schmilzt bei 146° C[1]). Es löst sich schwer in kaltem und leicht in warmem Wasser. Noch besser löst es sich in Alkohol und Äther.

Die Dampfdichte ist 5,3 (Luft = 1).

Jodcyan reagiert viel leichter als Chlor- und Bromcyan mit Jodwasserstoff, indem es Jod in Freiheit setzt.

Es oxydiert schweflige Säure zu Schwefelsäure:

$$2\,CNJ + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCN + J_2,$$

und macht aus Sulfiden den Schwefel frei.

Jodcyan reagiert außerdem mit Salzsäure unter Bildung von Monochlorjod:

$$CNJ + HCl = HCN + JCl,$$

und mit Bromwasserstoff, in dem es Brom und Jod in Freiheit setzt:

$$2\,CNJ + 2\,HBr = 2\,HCN + J_2 + Br_2.$$

Es reagiert nicht mit Silbernitrat. In wässeriger Lösung mit Kalilauge behandelt liefert es mit Ferro- und Ferrisalzen und dann mit Salzsäure gemischt einen Niederschlag von Berlinerblau[2]).

Das Verhalten des Jodcyans gegenüber vielen anderen Verbindungen ist eingehend untersucht[3]). Als Besonderheit im chemischen Verhalten dieses Jodids ist hervorzuheben, daß es bei Behandlung mit Reduktionsmitteln sein Jod abgibt, während es dies nicht tut bei Behandlung mit Substanzen, die für gewöhnlich das Jod aus den Jodiden freimachen.

### 3. Brombenzylcyanid, $C_6H_5{-}CH{<}^{Br}_{CN}$ (Mol.-Gew. = 196)

Brombenzylcyanid ist im Jahre 1881 von Reimer[4]) dargestellt, aber erst im Jahre 1914 in reinem Zustand isoliert worden. Amerikanische Erfahrungen aus der Nachkriegszeit ergaben, daß die Verbin-

[1]) Seubert, l. c.

[2]) E. Zappi, Rev. d. Fac. de Ciencias Quimicas **7**, 1930.

[3]) Meyer, J. pr. Ch. **35**, 292, 1887.

[4]) Reimer, Ber. **14**, 1797, 1881; Steinkopf, Ber. **53**, 1146, 1920; Nekrassow, J. pr. Ch. **119**, 108, 1928.

dung wegen ihrer großen Haltbarkeit und ihres starken Augenreizes als einer der wirksamsten Reizstoffe betrachtet werden kann.

**Darstellung im Laboratorium**[1]. Bei der Herstellung der Verbindung empfiehlt es sich, vom Benzylbromid auszugehen, es zuerst in das Cyanid zu verwandeln und dann der Einwirkung von Brom zu unterwerfen.

In einen Rundkolben mit Rückflußkühler werden 60 g Benzylbromid, 27 g Kaliumcyanid, 45 g Äthylalkohol und 25 g Wasser hineingetan. Man läßt 4 Stunden kochen. Die Mischung wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei man die zwischen 210 bis 240° C übergehende Fraktion auffängt, die dann noch rektifiziert zwischen 228 bis 233° C aufgefangen wird.

36 g Benzylcyanid werden in einen Kolben von 100 bis 150 $cm^3$ getan. Dieser ist mit einem Stopfen mit doppelter Bohrung verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein Rückflußkühler, durch die andere ein Tropftrichter. Der obere Teil des Kühlers wird mittels eines doppelt gebogenen rechtwinkligen Glasrohres mit einem Kölbchen verbunden, das Wasser enthält. Diese Vorrichtung dient dazu, den Bromwasserstoff, der sich während der Reaktion entwickelt, zu absorbieren.

Zu dem Benzylcyanid, das auf rund 120° C erwärmt ist, fügt man dann langsam in Zeitabständen von etwa einer halben Stunde unter Umschütteln aus dem Tropftrichter 60 g Brom zu. Man läßt erkalten, wäscht das erhaltene Produkt mit 5%iger Sodalösung, trennt ab, extrahiert mit Äther und trocknet über Chlorcalcium. Man filtriert die ätherische Lösung, destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand im Wasserdampf oder unter vermindertem Druck (25 mm).

**Industrielle Herstellung**[2]. Bei der technischen Darstellung des Brombenzylcyanids zieht man es vor, statt vom Benzylbromid vom Benzylchlorid auszugehen, das durch Chlorierung von Toluol mit Chlor unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oder ultravioletter Strahlung leicht erhalten wird (siehe S. 86).

Man stellt eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid her und erwärmt sie während 3 bis 4 Stunden zusammen mit der entsprechenden Menge in Wasser gelösten Kalium- oder Natriumcyanids auf 80° C.

$$C_6H_5—CH_2Cl + KCN = KCl + C_5H_5—CH_2CN.$$

Wenn die Reaktion beendet ist, destilliert man zuerst den Alkohol ab und unterwirft dann den Rückstand einer Wasserdampfdestillation, bis kein Öl im Destillat mehr übergeht: Man erhält so rohes Benzyl-

---

[1]) Nekrassow, l. c.
[2]) Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe, S. 194. Halle 1928.

cyanid. Bei der Umwandlung in Brombenzylcyanid kommt es sehr auf die Reinheit des Benzylcyanids an. Daher ist es empfehlenswert, das Cyanid noch einer weiteren Reinigung zu unterwerfen (fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck).

Das so gereinigte Benzylcyanid wird in Brombenzylcyanid verwandelt, indem man es bei Sonnenlicht oder unter Einwirkung ultravioletter Strahlung mit einer Mischung von Luft und Bromdampf behandelt[1]):

$$C_6H_5CH_2CN + Br_2 = HBr + C_6H_5CH<{}^{Br}_{CN}.$$

Es ist nötig, die Luftmenge so einzuregulieren, daß einmal kein Brom mitgerissen wird, zum andern, daß sich im Kessel kein Bromwasserstoff ansammelt. Dieser würde die Bildung eines Dibromidderivats hervorrufen, das keine Kampfstoffeigenschaften besitzt. Die Reaktionstemperatur beträgt ungefähr 60° C.

Nach der vollständigen Absorption des Broms läßt man durch das Reaktionsprodukt trockene Luft streichen, um jede Spur anwesenden Bromwasserstoffs zu beseitigen, der über Kalilauge gesammelt und dann wieder gewonnen wird. Das so gewonnene Brombenzylcyanid wird ohne jede Reinigung in Behältern aufbewahrt, die innen mit Blei oder Emaille ausgekleidet sind.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** In reinem Zustande besteht Brombenzylcyanid aus weißlichgelben Kristallen, die bei 25,4° C schmelzen[2]). Mit der Zeit werden die Kristalle infolge beginnenden Zerfalls rötlich.

Das technische Produkt ist eine ölige Flüssigkeit, die wegen der im allgemeinen flüssigen Verunreinigungen, die sie enthält, eine braune Farbe besitzt. Will man das reine Produkt erhalten, so ist es notwendig, es einer mehrfachen Kristallisation aus Alkohol zu unterwerfen. Es hat einen stechenden, aber nicht unangenehmen Geruch.

Das reine Produkt siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 242° C, während es bei 132 bis 134° unter einem Druck von 12 mm Hg unverändert destilliert.

---

[1]) Steinkopf, Ber. **53**, 1146, 1920.

[2]) Seines hohen Schmelzpunktes wegen wurde vorgeschlagen, das Brombenzylcyanid in Lösung mit Chlorpikrin zu verwenden. Die Schmelzpunkte der Mischungen von Brombenzylcyanid und Chlorpikrin in verschiedenen Verhältnissen sind folgende (Libermann):

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Auf | 100 | Teile | Brombenzylcyanid | 10 | Teile | Chlorpikrin: | Schmelzpunkt | 9° C, |
| ,, | 100 | ,, | ,, | 15 | ,, | ,, | ,, | 6° C, |
| ,, | 100 | ,, | ,, | 20 | ,, | ,, | ,, | 3° C, |
| ,, | 100 | ,, | ,, | 25 | ,, | ,, | ,, | 1° C. |

Das spez. Gew. des Brombenzylcyanids im Temperaturbereich von 0 bis 50° C ist:

| Temperatur °C | Spez. Gew. | Temperatur °C | Spez. Gew. |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,5360 | 20 | 1,5160 |
| 5 | 1,5312 | 30 | 1,5000 |
| 10 | 1,5262 | 50 | 1,4840 |

Der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen beträgt:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0019 | 30 | 0,0281 |
| 10 | 0,0050 | 50 | 0,1280 |
| 20 | 0,0120 | | |

Die Dichte im gasförmigen Zustande ist 6,8 (Luft = 1). Die Verdampfungswärme beträgt 57,8 cal. Es ist unlöslich in Wasser, während es sich in vielen organischen Lösungsmitteln gut löst (Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Aceton, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.). Es löst sich auch in einigen Kampfstoffen wie Phosgen, Chlorpikrin usw. Deshalb kann es zusammen mit diesen Kampfstoffen eingesetzt werden, um ihre Wirkung zu erhöhen.

Das Brombenzylcyanid ist eine gegen chemische Agenzien und Witterungseinflüsse sehr widerstandsfähige Verbindung. Wasser und Feuchtigkeit zersetzen es nur sehr langsam: ebenso auch Natriumhydroxyd in der Kälte. Dagegen wird es durch längeres Erhitzen mit wässeriger Natronlauge nahezu quantitativ zerlegt. Bringt man es mit einigen sehr energischen Oxydationsmitteln, wie Natrium oder Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd usw., zur Reaktion, so wird es erst nach längerer Zeit angegriffen. Eine alkoholische Lösung von Alkali zersetzt es auch in der Kälte rasch. Diese außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und chemische Reagenzien, ferner der geringe Dampfdruck verleihen dieser Substanz eine ausgezeichnete Seßhaftigkeit. Die Einsatzmöglichkeit dieser Substanz in der Praxis ist wegen ihrer geringen Stabilität gegen Detonation mit Sprengladungen stark eingeschränkt. Es kann daher nur in Sprenggeschosse mit relativ kleiner Sprengladung eingesetzt werden.

Außerdem zeigt es die nachteilige Eigenschaft, sämtliche gebräuchlichen Metalle, ausgenommen Blei, energisch anzugreifen, wobei es seinen Reizstoffcharakter verliert. Daher müssen die Behälter, die das Brombenzylcyanid enthalten, innen mit Blei oder Glas ausgekleidet sein.

Gummi greift es nicht an.

Es besitzt ein großes Reizvermögen. Die geringste Tränen hervorrufende Konzentration ist 0,3 mg je m³ Luft.

Die Unerträglichkeitsgrenze ist 30 mg/m³. Tödlichkeitsprodukt 7500.

### 4. Phenylcarbylaminchlorid, $C_6H_5{-}N{=}C\langle{}^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 175)

Diese Substanz wurde im Jahre 1874 von Sell und Zierold dargestellt und fand erst gegen Ende 1917 auf deutscher Seite als Kampfstoff Verwendung. Vor allem wurde es mit der Absicht verwendet, den Geruch des rohen Dichlordiäthylsulfids zu tarnen (Müller).

Das Phenylcarbylaminchlorid wird gewöhnlich durch Chlorierung des Phenylsenföls dargestellt[1]):

$$C_6H_5{-}N{=}C{=}S + 2\,Cl_2 = C_6H_5{-}N{=}C\langle{}^{Cl}_{Cl} + SCl_2.$$

Zur Darstellung des Phenylsenföls wurden verschiedene Wege begangen. So z. B. kann man es durch Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Anilin in Gegenwart von Alkalihydroxyd unter Bildung von Thiocarbanilid darstellen:

$$CS_2 + 2\,C_6H_5{-}NH_2 = H_2S + S{=}C\langle{}^{NH-C_6H_5}_{NH-C_6H_5}.$$

Dieses wird dann durch Erwärmen mit Säure in Anilin und Phenylsenföl gespalten:

$$S{=}C\langle{}^{NH-C_6H_5}_{NH-C_6H_5} \longrightarrow C_6H_5{-}NH_2 + C_6H_5{-}N{=}C{=}S.$$

Man kann es auch nach einer anderen ähnlichen Methode erhalten, indem man Schwefelkohlenstoff mit Anilin in Gegenwart von Calciumhydroxyd reagieren läßt. Es bildet sich zuerst das Calciumsalz des Phenyldithiocarbamids nach der Gleichung:

$$2\,CS_2 + 2\,C_6H_5{-}NH_2 + Ca(OH)_2 = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5{-}NH{-}C\langle{}^{S}_{S} \\ C_6H_5{-}NH{-}C\langle{}^{S}_{S} \end{matrix}\rangle Ca.$$

Dieses wird dann mit einer alkalischen Zinkchloridlösung behandelt und zerfällt dabei unter Bildung von Phenylsenföl:

$$(C_6H_5{-}NH{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}S)_2Ca \longrightarrow Ca(SH)_2 + 2\,C_6H_5{-}N{=}C{=}S.$$

Die zweite Darstellungsmethode wurde während des Krieges auf deutscher Seite verwendet.

---

[1]) Sell-Zierold, Ber. 7, 1228, 1874.

**Darstellung im Laboratorium**[1]**.** Im Laboratorium stellt man zuerst Phenylsenföl dar, indem man von Anilin und Schwefelkohlenstoff ausgeht und das erhaltene Produkt der Chlorierung unterwirft.

In einem Kolben von 300 bis 400 cm³ mit einem Rückflußkühler werden 40 g Anilin, 50 g Schwefelkohlenstoff, 50 g Alkohol und 10 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Mit absteigendem Kühler destilliert man daraus den Überschuß von Schwefelkohlenstoff und Alkohol ab, und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. So scheiden sich die Kristalle von Sulfocarbanilid aus, die man sammelt und durch Waschen mit Wasser reinigt. Man läßt sie trocknen, wiegt 30 g davon in einem Rundkolben von 350 bis 400 cm³ ein, der mit einem Liebig-Kühler verbunden ist, fügt 120 cm³ Salzsäure (Dichte 1,19) hinzu und destilliert die Mischung rasch bis zur Trockne ein. Das Destillat sammelt man im Scheidetrichter, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, scheidet die ölige Schicht, die das Phenylsenföl enthält, ab, trocknet über Chlorcalcium und destilliert unter vermindertem Druck.

Man nimmt 15 g des so erhaltenen Phenylsenföls, bringt es in einen Kolben von 50 bis 100 cm³ und löst es in 20 g Chloroform auf. Die erhaltene Lösung wird mit Eiswasser gekühlt und ungefähr 2 Stunden lang mit Chlor gesättigt. Man unterhält den Chlorstrom, bis der Raum über der Flüssigkeit grüngelb gefärbt ist. Man destilliert das Chloroform ab und unterwirft den Rückstand einer fraktionierten Destillation, indem man den Kolben mit direkter Flamme erwärmt. Dann nimmt man die zwischen 200 bis 215° übergehende Fraktion auf und reinigt sie noch durch Vakuumdestillation. Ausbeute 80 bis 90% der theoretischen.

**Industrielle Herstellung.** Die auf deutscher Seite angewandte Methode bestand darin, daß man zuerst Phenylsenföl aus Schwefelkohlenstoff, Kalkmilch und Anilin darstellte und dann das Senföl der Chlorierung unterwarf.

In einem großen Eisenkessel werden 450 kg Schwefelkohlenstoff mit einer überschüssigen Menge von 30% Kalkmilch gemischt. Dann fügt man allmählich (in etwa 1 Stunde) rund 560 kg Anilin zu. Man läßt die Mischung bei 25° C 24 Stunden stehen. Inzwischen werden gesondert 840 kg Chlorzink gelöst, so daß eine 50%ige Lösung entsteht, und diese mit 550 kg einer Lösung Natriumhydroxyd von 40° Bé vermischt. Zu dieser Mischung fügt man das Reaktionsprodukt aus dem Schwefelkohlenstoff und Anilin hinzu und hält das Ganze auf 30 bis 40° C. Durch die Einwirkung des Natriumzinkats bildet sich Phenylsenföl, welches isoliert wird, indem man es der Wasserdampfdestillation unterwirft.

[1]) Nekrassow, l. c.; Nef, Ann. **270**, 274, 1892.

Auf diese Weise erhält man 600 kg Phenylsenföl. Man bringt es in einen Kessel und läßt dort bei einer Temperatur von 0° C mit Hilfe mehrerer Röhren einen Chlorstrom durchperlen, bis das spez. Gew. des Reaktionsproduktes den Wert 1,45 (nach rund 24 Stunden) erreicht hat. Man trennt das Schwefelchlorid durch Destillation ab. Der Rückstand, bestehend aus Phenylcarbylaminchlorid, wird einem Sammelbehälter zugeführt. Ausbeute 90%.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Das Phenylcarbylaminchlorid ist eine ölige, wenig flüchtige, leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit und riecht nach Zwiebeln. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 208 bis 210° C[1]), bei einem Druck von 15 mm bei 95° C. Sein spez. Gew. ist bei 15° C 1,30, während die Dampfdichte 6,03 beträgt. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,000895, die Flüchtigkeit 2100 mg/m³. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln.

Wie alle Isonitrile zeigt es starke Neigung, mit verschiedenen Verbindungen zu kondensieren oder zu reagieren: so z. B. quantitativ schon bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Phenylsenföl:

$$C_6H_5{-}N{=}C{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{H}_{H}{>}S = 2\,HCl + C_6H_5{-}N{=}C{=}S.$$

Mit schwachen Oxydationsmitteln wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd usw. bildet sich Phenylisocyanat:

$$C_6H_5{-}N{=}C{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{Ag}_{Ag}{>}O = 2\,AgCl + C_6H_5{-}N{=}C{=}O.$$

Es reagiert ziemlich leicht mit den Halogenen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht hydrolysiert, während es bei Erhitzen im Bombenrohr auf 100° C unter Bildung von Diphenylharnstoff zerfällt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$C_6H_5{-}N{=}C{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{H}_{H}{>}O = C_6H_5{-}N{=}C{=}O + 2\,HCl,$$

$$C_6H_5{-}N{=}C{=}O + H_2O = CO{<}^{OH}_{NH-C_6H_5},$$

$$2\,CO{<}^{OH}_{NH-C_6H_5} = H_2O + CO_2 + CO{<}^{NH-C_6H_5}_{NH-C_6H_5}.$$

Beim Erwärmen mit Anilin reagiert es heftig unter Bildung von Triphenylguanidin (Nef).

Das Phenylcarbylaminchlorid ergibt, auch in Dampfform (Konzentration über 4%), mit dem Grignardschen Reagens (siehe S. 170)

---

[1]) Bly und Mitarbeiter, J. Am. Ch. Soc. 44, 2896, 1922.

eine Trübung, ähnlich der, die man mit Dichlordiäthylsulfid erhält (Hanslian).

In Berührung mit Stahl zerfällt es nur langsam.

Wegen seines hohen Siedepunktes gilt es als seßhafter Kampfstoff, trotzdem hat es im letzten Kriege nur beschränkte Verwendung gefunden.

Das Reizvermögen des Phenylcarbylaminchlorids ist sehr groß: nach Müller reichen 3 mg/m³ aus, um eine Reizwirkung hervorzurufen. Die Unerträglichkeitgsrenze ist 30 mg/m³ Luft. Tödlichkeitsprodukt 3000.

## Analysen der Cyanverbindungen

**Nachweisreaktionen der Cyanwasserstoffsäure.** Von den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zum Nachweis der Cyanwasserstoffsäure seien folgende als erwähnenswert genannt:

**Reaktion mit Berlinerblau.** Zu einer Lösung von Cyanwasserstoffsäure, die mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht wurde, fügt man wenige cm³ einer wässerigen Lösung von Ferrosulfat und Eisentrichlorid, schüttelt um und erwärmt; es bildet sich nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid. Bei Gegenwart von Spuren von Cyanwasserstoffsäure entsteht nur eine grünblaue Färbung, die durch kolloidales Berlinerblau hervorgerufen wird. Diese Suspension sammelt sich nach dem Stehenlassen (manchmal bis zu 12 Stunden) in blauen Flöckchen, wobei die darüberstehende Flüssigkeit farblos wird.

Die Reaktion ist für Cyanwasserstoffsäure spezifisch und ziemlich empfindlich, nach Kolthoff[1]) bis zu einer Verdünnung von 1 : 500000.

Die Nachweisreaktion als Berlinerblau kann für die praktische Verwendung als Papierreaktion ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wird das von Ganassini[2]) vorgeschlagene Papier empfohlen: es wird hergestellt, indem man unmittelbar vor Gebrauch einen Streifen Filtrierpapier in eine Mischung von 10 cm³ einer 10%igen Ferrosulfatlösung (die Spuren von Eisen-III-Salz enthält) und 20 cm³ einer alkalischen Lösung von Seignettesalz (30 g Seignettesalz, 10 g Kaliumhydroxyd, 100 g Wasser) eintaucht. Dieses Reagenspapier wird zuerst der Blausäure enthaltenden Luft ausgesetzt. Hält man es dann in den Dampf von konzentrierter Salzsäure, so färbt es sich grünblau.

**Reaktion mit Eisenrhodanid.** Die zu untersuchende Lösung, die im Falle der Prüfung auf Cyanwasserstoffsäure in Gasgemischen dadurch erhalten werden kann, daß man das zu prüfende Gemisch durch eine

---

[1]) Kolthoff, Z. Anal. Ch. **57**, 1, 1918.

[2]) Ganassini, Bull. Soc. Medico-Chirurg. di Pavia 1910.

alkalische Lösung perlen läßt, wird mit etwas Ammoniumsulfat eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit einem Tropfen einer sehr verdünnten Eisentrichloridlösung versetzt. Bei der Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure färbt sich die Lösung durch Bildung von Eisenrhodanid blutrot oder nur leicht rot, wenn nur Spuren von Cyanwasserstoffsäure zugegen sind. Wenn man nur eine schwache Färbung erhält, kann man diese sichtbar machen, indem man zu der zu prüfenden Lösung Äthyläther hinzugibt: das Eisenrhodanid geht in den Äther und ruft dort eine intensivere Färbung hervor.

**Natriumpikratpapier von Guignard**[1]. Das Natriumpikratpapier wird dem Dampf der Cyanwasserstoffsäure ausgesetzt und nimmt durch Bildung von

$$NaC_8H_4O_9N_5$$

eine blutrote Farbe an[2])

Dieses Papier stellt man durch Eintauchen eines Streifens Filtrierpapier in eine 1 ‰ige wässerige Lösung von Natriumcarbonat her, läßt trocknen und taucht es dann in eine wässerige Pikrinsäurelösung von 1 ‰. Die Reaktion von Guignard ist empfindlich (man kann 0,05 mg Cyanwasserstoffsäure in 12 Stunden nachweisen) jedoch nicht spezifisch: die Reaktion spricht auch auf verschiedene Reduktionsmittel, wie Aldehyde, Aceton, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, an.

**Reaktion mit essigsaurem Benzidin.** Wenn man eine wässerige Lösung von essigsaurem Benzidin und Kupferacetat mit Cyanwasserstoffsäure behandelt, entsteht eine intensiv blaue Färbung. Diese von Pertusi und Gastaldi[3] angegebene Reaktion kann als sehr praktische Papierreaktion ausgebildet werden. Das Papier wird folgendermaßen hergestellt[4]:

Man stellt zwei getrennte Lösungen her:

Lösung a): 2,86 g Kupferacetat in 1 Liter Wasser;

Lösung b): 475 $cm^3$ einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von essigsaurem Benzidin und 525 $cm^3$ Wasser.

Die beiden Lösungen werden unmittelbar vor Gebrauch zu gleichen Teilen zusammengegeben, und in diese Mischung Filtrierpapierstreifen eingetaucht. Diese beiden Lösungen sind getrennt im Dunkeln aufbewahrt haltbar, während sie sich gemischt ungefähr innerhalb zwei Wochen verändern.

---

[1]) Guignard, C. R. **142**, 552, 1906.
[2]) Waller, Proc. Roy. Soc. London **82**, 574, 1910.
[3]) Pertusi u. Gastaldi, Chem.-Ztg. **37**, 609, 1913.
[4]) Sievert u. Hermsdorf, Z. angew. Ch. **34**, 3—5, 1921.

Nach Smolczyk[1]) soll ein Reaktionspapier aus essigsaurem Benzidin in Luft mit einem Gehalt von 0,0001 Volum-% (0,0011 mg/Liter bei 20° C) Cyanwasserstoffsäure den Farbumschlag nach blau innerhalb 1 Minute zeigen.

**Methode nach Wieland.** Diese Nachweismethode der Cyanwasserstoffsäure beruht auf der Eigenschaft dieser Säure, die vorher erzeugte Blaufärbung der Jodstärke zu entfärben:

$$HCN + J_2 = HJ + JCN.$$

Diese Reaktion wurde während des Krieges auf amerikanischer Seite angewandt und so ausgeführt, daß man das zu prüfende Gasgemisch durch eine 2%ige Lösung von Natriumbicarbonat, die Stärke und Jod enthielt, streichen ließ. Bei Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure wurde die Lösung vollkommen entfärbt. Diese Reaktion ist ziemlich empfindlich (1 : 250000), jedoch nicht spezifisch für Cyanwasserstoff (Guareski).

**Quantitative Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.** Die quantitative Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure kann gravimetrisch oder maßanalytisch erfolgen.

**Gravimetrische Methoden.** Diese Methoden werden wegen des großen Aufwands, den sie erfordern, wenig angewendet. Auf jeden Fall sind sie nur dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, nicht zu geringe Mengen von Cyanwasserstoffsäure zu bestimmen. Bekannt ist die Methode von Rose[2]). Bei dieser Methode fällt man die Cyanwasserstoffsäure in einer schwach salpetersauren Lösung (nicht mehr als 2% Salpetersäure) mit Silbernitrat aus, filtriert durch eine gewogene Filternutsche, wäscht aus, trocknet bei 100° C und wiegt. Man kann auch, gleichfalls nach Rose, den Niederschlag während rund einer Viertelstunde auf Rotglut bringen und als metallisches Silber wiegen.

**Maßanalytische Methoden. Methode nach Liebig[3]).** Diese Methode benutzt die Tatsache, daß eine neutrale oder alkalische Lösung eines Alkalicyanids mit einer Silbernitratlösung an der Stelle, an der der Tropfen einfällt, einen weißen Niederschlag von Silbercyanid bildet, der jedoch beim Umschütteln sofort wieder verschwindet, da sich das Silbercyanid im überschüssigen Alkalicyanid unter Bildung des ursprünglichen Kaliumsilbercyanids löst.

$$KCN + AgCN = Ag(CN)_2K.$$

---

[1]) Smolczyk, Die Gasmaske 1930, S. 32.

[2]) Rose, Z. Anal. Ch. 1862, S. 199; Gregor, ebenda **33**, 30, 1894.

[3]) Liebig, Ann. **77**, 102, 1851.

Wenn das ganze Cyanid sich in Kaliumsilbercyanid verwandelt hat, ruft der erste Tropfen überschüssiger Silberlösung eine Trübung hervor, da der Zerfall des komplexen Cyanids unter Bildung von unlöslichem Silbercyanid erfolgt:

$$Ag(CN)_2K + AgNO_3 = 2\,AgCN + KNO_3.$$

Die Gesamtreaktion ist folgende:

$$2\,KCN + AgNO_3 = KNO_3 + Ag(CN)_2K.$$

Um diese Bestimmung auszuführen, gibt man zu der freien Cyanwasserstoffsäure (die höchstens in einer Menge von 0,1 g vorhanden sein darf) 5 $cm^3$ Natronlauge und 0,5 g Natriumbicarbonat und verdünnt mit 50 $cm^3$ Wasser. Die Titration wird mit einer n/10 Silbernitratlösung ausgeführt. Man schüttelt um, bis sich eine leichte bleibende Opaleszenz zeigt.

$$1\ cm^3\ n/10\ AgNO_3 \longrightarrow 0{,}005404\ g\ HCN.$$

Um das Ende der Reaktion besser abschätzen zu können, kann man in Gegenwart einer kleinen Menge Natriumjodid arbeiten, das nur dann mit dem Silbernitrat reagiert, wenn alle Cyanwasserstoffsäure sich in das komplexe Cyanid verwandelt hat.

**Methode Fordos-Gelis** [1]. Das von Fordos und Gelis[1]) vorgeschlagene Verfahren benutzt die Entfärbung einer Jodlösung durch Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von alkalischem Bicarbonat:

$$HCN + J_2 = HJ + JCN.$$

Die zu prüfende Lösung darf allerhöchstens 0,05 g Cyanwasserstoffsäure enthalten. Sie wird mit 4 $cm^3$ Natronlauge und 0,5 g Natriumbicarbonat versetzt und mit n/10 Jodlösung titriert, bis eine gelbliche Färbung bestehen bleibt. In diesem Falle ist es nicht notwendig, Stärke als Indikator zu verwenden.

$$1\ cm^3\ n/10\ \text{Jodlösung} \longrightarrow 0{,}001351\ g\ HCN.$$

**Kolorimetrische Methode.** Um zu einer angenäherten Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure in der Luft zu gelangen, kann man das von W. Deckert[2]) vorgeschlagene Gerät verwenden. Deckert benutzt die verschieden tiefe Blaufärbung, welche die Cyanwasserstoffsäure hervorruft, wenn sie mit dem essigsauren Benzidinpapier in Berührung kommt (siehe S. 142).

In der Hauptsache besteht der Apparat aus einer Saugpumpe *A* (siehe Abb. 12), die bei jedem Kolbenhub 25 $cm^3$ Luft durch die Öffnung *C*

[1]) Fordos u. Gelis, J. pr. Ch. **59**, 255, 1853.
[2]) W. Deckert, Z. Desinf. Gesundheitswesen 1930 (2), S. 81, 86.

saugt. Die angesaugte Luft geht zuerst durch den Zylinder *B* und dann am Reaktionspapier vorbei, das auf der Scheibe *D* befestigt ist. Diese Scheibe ist in drei Sektoren eingeteilt, von denen je einer schwach blau, blau, und stark blau gefärbt ist.

In der Praxis führt man die Analyse mit diesem Apparat so aus, daß so viel angesaugt wird, bis man auf dem Papier eine den drei vorgeschriebenen Färbungen möglichst gleiche erreicht hat.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwach blau | entspricht | einem | Durchgang | von | 0,004 mg | HCN, |
| Blau | „ | „ | „ | „ | 0,008 „ | „ , |
| Stark blau | „ | „ | „ | „ | 0,012 „ | „ . |

Man schließt so mit einer gewissen Annäherung auf den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in der zu untersuchenden Luft.

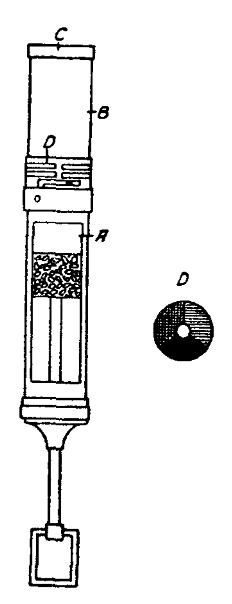


Abb. 12

**Quantitative Bestimmung von Chlorcyan.** Zum Nachweis von Chlorcyan kann man die Reaktion dieser Verbindung mit den Alkalien verwenden[1]). Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung mit einem Überschuß an titrierter Natronlauge und bestimmt dann mit Schwefelsäure (Phenolphthaleïn als Indikator, das mit Natriumcyanat nicht reagiert) den Überschuß an Alkali. Aus der Gleichung:

$$CNCl + 2\,NaOH = NaCNO + NaCl + H_2O$$

folgt, daß auf jedes Chlorcyanmolekül zwei Moleküle Natriumhydroxyd kommen, wenn z. B. $N$ cm³ normale Natronlauge angewandt wurden und $n$ cm³ normale Schwefelsäure notwendig waren, um den Überschuß an Alkali zu titrieren, so ergibt sich nach der gegebenen Gleichung die Menge des in der zu prüfenden Substanz enthaltenen Chlorcyans zu:

$$CNCl = (N - n) \cdot 0{,}0306,$$

in der 0,0306 nach der obenerwähnten Gleichung der Faktor für Chlorcyan ist.

**Bestimmung von Bromcyan. Methode mit Jodwasserstoff.** Die Bestimmung des Bromcyans nach dieser Methode fußt auf der Bestimmung des Jods, das sich bei der Reaktion zwischen Bromcyan und Jodwasserstoff bildet, nach der Gleichung[2]):

$$BrCN + 2\,HJ = J_2 + HBr + HCN.$$

[1]) Mauguin u. Simon, C. R. **169**, 383, 1919.
[2]) Chattaway, J. Ch. Soc. **81**, 196, 1902.

Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man eine gewogene Menge Bromcyan und behandelt sie mit einem Überschuß einer Jodwasserstofflösung. Vorher hat man eine Lösung von 10 g Natriumjodid in 100 $cm^3$ einer 5%igen Essigsäurelösung vorbereitet. Schließlich bestimmt man das in Freiheit gesetzte Jod, indem man es mit einer n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

**Methode mit Ammoniak.** Diese Methode benutzt den Zerfall des Bromcyans mit Ammoniak:

$$2\,NH_3 + BrCN = NH_4Br + NH_2CN,$$

und die Titration des gebildeten Ammoniumbromids mit Silbernitrat[1]).

Man bringt die Probe genau gewogen in ein Kölbchen, fügt rund 100 $cm^3$ wässerige Ammoniaklösung hinzu, verschließt das Kölbchen und läßt es an einem kühlen Ort ungefähr 20 Minuten stehen. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, verdünnt mit 300 $cm^3$ Wasser und bringt das Ganze zum Sieden, um den Überschuß an Ammoniak zu vertreiben. Man säuert mit Salpetersäure schwach an und titriert dann mit einer n/10 Silbernitratlösung.

Die Zersetzung des Bromcyans kann man außer mit Ammoniak auch mit Natron- oder Kalilauge durchführen.

**Bestimmung von Jodcyan.** Die Bestimmung des Jodcyans läßt sich mit Hilfe der Reaktion dieser Substanz mit Natriumarsenit ausführen[2]):

$$CNJ + Na_3AsO_3 + H_2O = HCN + HJ + Na_3AsO_4.$$

Zur Durchführung der Bestimmung füge man zur Jodcyanlösung einen Überschuß genauest abgemessener n/10 arseniger Säure und 20 g einer Lösung 15%iger Natronlauge. Man erwärmt auf dem Wasserbad und läßt durch die warme Flüssigkeit einen schwachen Kohlendioxydstrom hindurchströmen bis zum vollkommenen Austreiben der Cyanwasserstoffsäure. Man lasse nun abkühlen und verdünne auf 200 $cm^3$. Man nimmt 50 $cm^3$ dieser Lösung, füge dieser Natriumbicarbonat zu und bestimme den Überschuß an arseniger Säure mit einer titrierten Jodlösung.

---

[1]) F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ber. **62**, 1439, 1929.
[2]) Gutmann, Ber. **42**, 3624, 1909.

Zehntes Kapitel

# Schwefelverbindungen

## A. Mercaptane und Derivate

Die Mercaptane können als Derivate des Schwefelwasserstoffs betrachtet werden, bei denen ein Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist.

Diese Verbindungen sind nur teilweise mit dem Schwefelwasserstoff zu vergleichen und verhältnismäßig wenig giftig. Dies ist eine Bestätigung dessen, was früher über den Einfluß der Gegenwart der Alkylgruppen auf die Giftigkeit einer Substanz gesagt wurde.

Jedoch weiß man, daß der Eintritt eines oder mehrerer Halogenatome in das Molekül dieser Verbindungen im allgemeinen die Giftigkeit erhöht, gleichzeitig aber eine in chemischer Hinsicht geringere Stabilität schafft.

Von den chlorierten Derivaten fanden das Perchlormethylmercaptan und sein weniger chloriertes Derivat, das Thiophosgen, als Kampfstoffe Verwendung. Obschon die letztere Verbindung nicht als ein Mercaptan angesehen werden kann, wird es trotzdem wegen seiner engen Beziehung zu Perchlormethylmercaptan in dieser Verbindungsklasse beschrieben.

### 1. Perchlormethylmercaptan, $S{<}^{C-Cl_3}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 185,91)

Diese Substanz wurde auf französischer Seite im September 1915 eingesetzt. Infolge ihrer schwachen Wirkung als Kampfstoff brachte sie wenig Erfolg.

Die Verbindung wurde im Jahre 1873 von Rathke[1]) und in der folgenden Zeit auch von anderen durch Reaktion zwischen Chlor und Schwefelkohlenstoff dargestellt.

$$2\,C{\lessdot}^{S}_{S} + 5\,Cl_2 = 2\,S{<}^{CCl_3}_{Cl} + S_2Cl_2.$$

Bei der Darstellung ist es erforderlich, daß die Temperatur über 50° C steigt. Sonst verschiebt sich das Gleichgewicht besonders bei Chlor-

[1]) Rathke, Ann. **167**, 195, 1873.

überschuß und die Reaktion führt zur Bildung höher chlorierter Produkte.

Perchlormethylmercaptan erhält man auch durch Einwirkung von Chlor auf Methylrhodanid[1]) oder auf Thiophosgen[2]).

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium stellt man Perchlormethylmercaptan leicht nach folgender von Helfrich[3]) vorgeschlagener Methode dar, welche die Reaktion des Chlors mit Schwefelkohlenstoff benutzt.

In einen Kolben von 100 bis 150 $cm^3$, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, werden 75 g Schwefelkohlenstoff und 0,3 g Jod gebracht. Dann läßt man während 1 Stunde einen trockenen Chlorstrom durchperlen, wobei man den Kolben außen mit Wasser kühlt. Zur Beschleunigung der Reaktion tut man gut, den Kolben, wenn einmal die Reaktion im Gange ist, dem diffusen Tageslicht auszusetzen. Wenn sich das Volumen der Flüssigkeit im Kolben auf rund das Doppelte vermehrt hat (und das Gewicht etwa 150 bis 160 g erreicht hat), unterbricht man den Chlorstrom, läßt die Mischung eine Nacht stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbad, wodurch man den Überschuß an Schwefelkohlenstoff oder den Tetrachlorkohlenstoff entfernt, der sich eventuell als Nebenprodukt der Reaktion gebildet hat. Das Schwefelchlorür entfernt man, indem man zum Rückstand ein gleiches Volumen Wasser hinzufügt und heftig schüttelt. Darauf destilliert man mit Wasserdampf und schließlich im Vakuum.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Perchlormethylmercaptan ist eine ölige Flüssigkeit von hellgrüner Farbe und unangenehmem Geruch, welche bei gewöhnlichem Druck bei 148 bis 149° C unter Zersetzung siedet, während sie bei 50 mm Druck unverändert bei 73° C überdestilliert. Das spez. Gew. ist bei 0° C 1,722, die Gasdichte ist 6,414, die Flüchtigkeit 18000 $mg/m^3$.

Erwärmt man Perchlormethylmercaptan mit Wasser im Bombenrohr, so zerfällt es in Kohlendioxyd, Salzsäure und Schwefel[4]). Dieser Zerfall wird, wenn auch in viel schwächerem Maße, auch durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit hervorgerufen.

In Gegenwart von Oxydationsmitteln wird der Schwefel oxydiert, und das Perchlormethylmercaptan verwandelt sich in das Säurechlorid der Trichlormethylsulfonsäure von der Formel $CCl_3—SO_2—Cl$.

---

[1]) James, J. Ch. Soc. **51**, 268, 1887.
[2]) Klason, Ber. **20**, 2381, 1887.
[3]) Helfrich, J. Am. Ch. Soc. **43**, 591, 1921; Autenrieth, Ber. **58**, 2152, 1925.
[4]) Rathke, Ann. **167**, 201, 1873.

Reduktionsmittel wirken auf Perchlormethylmercaptan auf verschiedene Art; so z. B. reduziert es naszierender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) zu Methan, Eisen und Salzsäure wandeln es in Tetrachlorkohlenstoff um (Helfrich), Stannochlorid in Thiophosgen (Klason):

$$S{<}^{CCl_3}_{Cl} + SnCl_2 = SnCl_4 + S{=}C{<}^{Cl}_{Cl}.$$

Außer durch Einwirkung von Stannochlorid kann die letzte Reaktion auch durch Einwirkung anderer Reduktionsmittel, wie Kupfer- oder Silberpulver stattfinden.

Perchlormethylmercaptan in der Wärme mit Chlor behandelt, bildet Schwefelchlorid und Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung[1]):

$$S{<}^{CCl_3}_{Cl} + Cl_2 = SCl_2 + CCl_4.$$

In Gegenwart kleiner Jodmengen verläuft diese Reaktion auch ohne Wärmezufuhr.

In Berührung mit Eisen zerfällt Perchlormethylmercaptan auch bei gewöhnlicher Temperatur[2]).

Perchlormethylmercaptan übt eine Reizwirkung auf die Augen aus; die kleinste Konzentration, die fähig ist, diese Reizwirkung hervorzurufen, beträgt 10 mg/m$^3$ Luft. Die Unerträglichkeitsgrenze liegt bei 70 mg/m$^3$. Das Tödlichkeitsprodukt ist 3000.

### 2. Thiophosgen, $S{=}C{<}^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 114,98).

Thiophosgen wurde von Kolbe im Jahre 1843[3]) dargestellt und als Kampfstoff auf österreichischer und auf französischer Seite im Kriege 1914—1918 (Lacrimite) angewandt.

**Darstellung.** Man erhält es, indem man eine Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff ein rotglühendes Rohr passieren oder Perchlormethylmercaptan über Silberpulver streichen läßt[4]):

$$CCl_4S + 2\,Ag = CCl_2S + 2\,AgCl.$$

Im Laboratorium zieht man die Darstellung des Thiophosgens durch Reduktion von Perchlormethylmercaptan mit Zinn und Salzsäure vor[5]).

In einen Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt, der mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen ist, gibt man 60 g granu-

---

1) James, J. Ch. Soc. **51**, 273, 1887.
2) Frankland und Mitarbeiter. J. Soc. Ch. Ind. **39**, 256, 1920.
3) Kolbe, Ann. **45**, 44, 1843.
4) Rathke, Ann. **167**, 204, 1873.
5) Klason, Ber. **20**, 2380, 1887.

liertes metallisches Zinn und 200 $cm^3$ Salzsäure (Dichte 1,19) und wärmt langsam an, um das Auflösen des Zinns zu beschleunigen. Aus dem Tropftrichter läßt man allmählich 60 bis 70 g Perchlormethylmercaptan zutropfen. Wenn schließlich alles zugesetzt ist, erwärmt man den Inhalt des Kolbens und destilliert das gebildete Thiophosgen, das man in einem zweiten Kölbchen sammelt. Zur Herstellung eines reineren Produktes muß man ein zweites Mal destillieren.

Während des Krieges wurde in Frankreich das Thiophosgen durch Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt, wobei man das als Zwischenprodukt gebildete Perchlormethylmercaptan mit Zinnchlorür reduzierte.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Thiophosgen ist eine ölige Flüssigkeit von orangeroter Farbe und von stechendem Geruch. Es raucht an der Luft und siedet bei 73,5° C. Sein spez. Gew. bei 15° C beträgt 1,508, die Gasdichte ist 4. Es ist unlöslich in Wasser. Auf 200° C erwärmt, zerfällt es nur wenig (Klason), dagegen zerfällt es quantitativ in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, wenn man es mit trockenem Ammoniumchlorid erwärmt[1]):

$$2\,S{=}C{<}{}^{Cl}_{Cl} \longrightarrow CS_2 + CCl_4.$$

Kurz dem Licht ausgesetzt, verwandelt es sich in ein polymeres Produkt der Formel $C_2Cl_4S_2$, Dithiophosgen genannt (farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 116° C)[2]).

Das Thiophosgen zerfällt unter Einwirkung von Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme rasch nach folgender Gleichung (Bergreen):

$$S{=}C{<}{}^{Cl}_{Cl} + 2\,H_2O = H_2S + 2\,HCl + CO_2.$$

Ein ähnlicher Zerfall findet bei Einwirkung von Alkalien statt. Mit Ammoniak bildet sich Ammoniumrhodanid. Mit den Alkalisulfiten reagiert es heftig nach der Gleichung (Rathke):

$$S{=}C{<}{}^{Cl}_{Cl} + 2\,K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_3 \cdot SH + 2\,KCl.$$

Es absorbiert auch in der Kälte leicht Chlor unter Umwandlung in Perchlormethylmercaptan (Klason).

Durch starke Säure, außer durch rauchende Salpetersäure, wird es nicht zerlegt (Kolbe).

Die tödliche Menge für einen Menschen beträgt bei einer Respirationszeit von 30 Minuten 4 mg/Liter (Lindemann).

---

[1]) Bergreen, Ber. **21**, 339, 1888.

[2]) G. Carrara, Atti Acc. Lincei I, 1893, S. 421; Rathke, Ber. **21**, 2539, 1888.

## B. Sulfide (Thioäther) und Derivate

Die Sulfide oder Thioäther, mit der allgemeinen Formel R—S—R, können als Derivate des Schwefelwasserstoffs angesehen werden, bei denen beide Wasserstoffatome durch Alkoholreste ersetzt sind.

Diese Verbindungen üben auf den menschlichen Körper keinerlei Giftwirkung aus, während sie, wie es bereits früher bei den Schwefelverbindungen beobachtet wurde, giftig werden und in einigen Fällen auch ätzenden Charakter erwerben, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Alkoholrestes durch ein oder mehrere Halogenatome ersetzt werden. So erhält man aus dem Dimethylsulfid das Dichlordimethylsulfid mit seiner Giftwirkung auf die Atemorgane, und aus dem Diäthylsulfid Derivate, die unterschiedlich giftig sind, je nachdem das Chlor in α- oder β-Stellung steht:

$$S{<}\begin{matrix}\underset{\alpha}{CH_2}—\underset{\beta}{CH_3} \\ CH_2—CH_3\end{matrix}.$$

So werden die Monosubstitutionsprodukte, β-Monochlordiäthylsulfid und β-Monobromdiäthylsulfid[1]), als schwach giftig angegeben, ebenso die zweifach substituierten Derivate, wie α-α'-Dichlordiäthylsulfid[2]), während jedoch das zweifach substituierte Derivat mit den Halogenatomen in β-Stellung sehr giftig ist und kräftige Wirkung auf die Haut besitzt, wie z. B. β-β'-Dichlordiäthylsulfid, allgemein mit dem Namen „Yperite" oder „Lost" bezeichnet.

In jüngster Zeit wurden weitere dem β-β'-Dichlordiäthylsulfid analoge Derivate dargestellt, wie β-β'-Dibromdiäthylsulfid[3]) und β-β'-Dijoddiäthylsulfid[4]), mit einer der Chlorverbindung sehr ähnlichen Giftigkeit, desgleichen homologe Derivate des β-β'-Dichlordiäthylsulfids, wie β-β'-Dichlordipropylsulfid (I) und β-β'-Dichlordibutylsulfid (II):

$$\underset{\text{I}}{S{<}\begin{matrix}CH_2—CHCl—CH_3 \\ CH_2—CHCl—CH_3\end{matrix}}, \qquad \underset{\text{II}}{S{<}\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}—CHCl—CH_3 \\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHCl—CH_3\end{matrix}}.$$

Diese beiden letzten Substanzen erinnern durch ihren Geruch an β-β'-Dichlordiäthylsulfid und wirken als Kampfstoffe ähnlich. Nach

[1]) Steinkopf, Ber. **53**, 1007, 1920.
[2]) Bales, J. Ch. Soc. **121**, 2137, 1922.
[3]) Steinkopf, Ber. **53**, 1011, 1920.
[4]) Helfrich-Reid, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1219, 1920.

den bis heute durchgeführten Untersuchungen besitzt $\beta$-$\beta'$-Dichlordipropylsulfid ätzende Eigenschaften[1]).

Schließlich wurden auch Derivate mit Chlor in $\gamma$-Stellung dargestellt, wie $\gamma$-$\gamma'$-Dichlordipropylsulfid, dessen giftige Eigenschaften noch nicht bekannt sind[2]).

Versuche, Derivate mit Chlor in $\delta$-Stellung herzustellen, wie $\delta$-$\delta'$-Dichlordibutylsulfid, waren bis heute nicht erfolgreich.

Bei Berücksichtigung der möglichen Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung dieser Substanzen und ihrer Ätzwirkung ergibt sich, daß unter den bis heute dargestellten und untersuchten halogensubstituierten Thioäthern allein die mit dem Halogen in $\beta$-Stellung Wirkung auf die Haut zeigen.

### 1. Dichlordiäthylsulfid (Lost, Yperite), $S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$ (Mol.-Gew. = 159)

Dieser Kampfstoff, der unter dem Namen „Lost“ (Yperite) bekannt ist, wurde am Ende des Jahres 1822 von Despretz[3]) entdeckt, der Äthylen mit Schwefelchlorür reagieren ließ. Nach Fries wurde die Verbindung von Riche[4]) im Jahre 1854 hergestellt, anschließend im Jahre 1860 von Guthrie[5]), der die Reaktionsprodukte von Halogenen und Halogenverbindungen des Schwefels mit den Olefinen untersuchte. Guthrie, dem von zahlreichen Autoren irrtümlich die Entdeckung des Dichlordiäthylsulfids zugeschrieben wird, stellte es auf gleiche Weise wie Despretz dar, indem er reines, trockenes Äthylen durch Schwefelchlorür perlen ließ, und wies auf den ätzenden Charakter der Verbindung hin.

Gleichzeitig erhielt Niemann[6]), unabhängig von den Arbeiten Guthries, im Jahre 1860 nach derselben Darstellungsmethode wie Despretz das Dichlordiäthylsulfid, ohne daß es ihm jedoch gelang, die chemische Konstitution aufzuklären.

Später hat sich (im Jahre 1886) besonders Meyer[7]) mit dieser Substanz beschäftigt. Es gelang ihm, reines Dichlordiäthylsulfid nach einem ganz neuen Verfahren darzustellen, das auf der Chlorierung von Thiodiglykol beruhte. Zugleich beschrieb er die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Verbindung.

---

[1]) Pope, J. Ch. Soc. **119**, 396, 1921; Coffey, ebenda **119**, 94, 1921.
[2]) Benett, J. Ch. Soc. **127**, 2671, 1925.
[3]) Despretz, Ann. Chim. Phys. II, **21**, 428, 1822.
[4]) Riche, ebenda V, **43**, 283, 1854.
[5]) Guthrie, Quart. J. Ch. Soc. **12**, 116, 1860.
[6]) Niemann, Ann. **113**, 288, 1860.
[7]) C. Meyer, Ber. **19**, 632, 3259, 1886.

Diese Substanz wurde zum ersten Male im Juli 1917 auf deutscher Seite als Kampfstoff eingesetzt. Erst nach mehreren Monaten eifrigster Untersuchung waren die Alliierten imstande, sie ebenfalls darzustellen, und waren erst gegen Ende des Krieges im Besitz von Produktionseinrichtungen, die den deutschen überlegen waren.

Dichlordiäthylsulfid ist unter dem Namen „Senfgas“ oder „Mustardgas“ oder „Lost“ bekannt.

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium kann man Dichlordiäthylsulfid leicht darstellen, indem man nach der ursprünglichen Methode von Guthrie Äthylen durch Schwefelchlorür perlen läßt.

Man benutzt eine Apparatur nach Abb. 13. Die Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelchlorür findet in der Wulfschen Flasche *A* (100

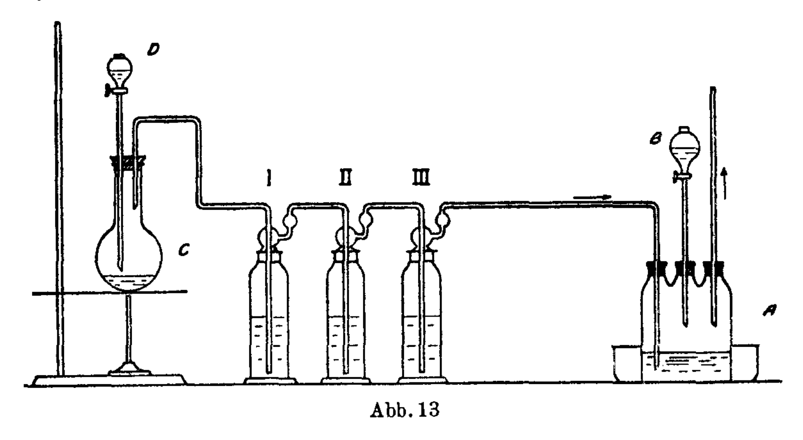



Abb. 13

bis 200 cm³ Inhalt) statt. Diese Flasche hat drei Hälse, durch einen von diesen entweicht das überschüssige Gas, durch den zweiten führt ein Tropftrichter *B*, in den das Schwefelchlorür kommt, und durch den dritten strömt das Äthylen ein, das im Kolben *C* erzeugt wird. Die drei Waschflaschen enthalten nacheinander: I konzentrierte Schwefelsäure, II 10%ige Natronlauge, III konzentrierte Schwefelsäure und dienen zum Trocknen des Äthylens. Es ist empfehlenswert, die Waschflasche III erst dann mit der Wulfschen Flasche zu verbinden, wenn die Äthylenentwicklung bereits einreguliert ist.

In den Kolben *C* bringt man 25 g Aluminium und eine Mischung von 25 g Äthylalkohol und 150 g konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1,84) und erwärmt vorsichtig. Sobald der Äthylenstrom konstant wird, verbindet man die Waschflasche III mit der Wulfschen Flasche, in die man vorher schon 20 g Schwefelchlorür eingegeben hat, und gibt gleichzeitig aus dem Tropftrichter *D* tropfenweise ein Gemisch von 150 g Äthylalkohol und 300 g konzentrierte Schwefelsäure in den Kolben *C*.

Von Zeit zu Zeit füge man während des Durchströmens des Äthylens aus dem Tropftrichter *B* weitere 30 g Schwefelchlorür und tauche die Wulfsche Flasche in eine Schüssel mit Wasser, das auf 30 bis 40° C gehalten wird. Das Durchperlen des Äthylens durch die Wulfsche Flasche muß 4 bis 5 Stunden dauern.

Nach Beendigung der Reaktion gießt man unter Umrühren den Inhalt der Flasche langsam in 200 bis 250 cm³ warmes Wasser, um den vollkommenen Zerfall des überschüssigen Schwefelchlorürs herbeizuführen. Hierauf dekantiert man die wässerige Schicht zusammen mit dem Schwefel ab und wäscht die ölige Schicht noch zwei- oder dreimal mit warmem Wasser so lange, bis man klares Wasser erhält.

Man trennt dann die ölige Schicht ab, erwärmt auf einem siedenden Wasserbad 1 bis 2 Stunden, kühlt langsam ab, filtriert durch Glaswolle den ausgeflockten Schwefel aus und rektifiziert schließlich durch Vakuumdestillation, indem man die Fraktion, die bei einem Druck von 15 bis 16 mm und 108 bis 118° C übergeht, sammelt.

**Industrielle Herstellung.** Industriell kann man Dichlordiäthylsulfid nach verschiedenen Prozessen darstellen, die jedoch im wesentlichen alle auf die zwei ursprünglichen bereits erwähnten Methoden von Meyer und von Guthrie zurückgehen.

Die verschiedenen Fabrikationsstufen, nach der Methode von Meyer, die während des Krieges 1914—1918 lange Zeit in Deutschland angewandt wurde, woher die Bezeichnung „Deutsche Methode" stammt, können schematisch wie folgt angegeben werden:

a) Darstellung des Äthylens: $C_2H_5OH \rightarrow H_2O + CH_2{=}CH_2$.

b) Darstellung des Äthylenchlorhydrins:

$$Ca(ClO)_2 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2HClO,$$
$$CH_2{=}CH_2 + HClO = Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}OH.$$

c) Darstellung des Thiodiglykols:

$$\begin{matrix} OH{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \\ OH{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}{>}S = 2NaCl + S{<}\begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}OH \\ CH_2{-}CH_2{-}OH \end{matrix}.$$

d) Darstellung des Dichlordiäthylsulfids:

$$S{<}\begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}OH \\ CH_2{-}CH_2{-}OH \end{matrix} + 2H_2Cl = 2H_2O + S{<}\begin{matrix} CH_2{-}CH_2Cl \\ CH_2{-}CH_2Cl \end{matrix}.$$

Die Methode Guthrie, die bei den Alliierten verwendet wurde, daher die Bezeichnung „Methode der Alliierten" erhielt, besteht einfach darin, daß man Äthylen mit Schwefelchlorür reagieren läßt:

$$2CH_2{=}CH_2 + SCl_2 = S{<}\begin{matrix} CH_2{-}CH_2Cl \\ CH_2{-}CH_2Cl \end{matrix}$$

oder auch

$$2CH_2{=}CH_2 + S_2Cl_2 = S{<}\begin{matrix} CH_2{-}CH_2Cl \\ CH_2{-}CH_2Cl \end{matrix} + S.$$

**Methode nach Meyer** — Äthylendarstellung. Äthylen stellt man dar, indem man Äthylalkohol in Dampfform bei 350 bis 400° C über Aluminiumoxyd streichen läßt. Die Reaktion der Dehydratation verläuft folgendermaßen:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 - H_2O.$$

Zuerst verdampft man den Alkohol, indem man ihn durch Schlangenrohre streichen läßt, die auf eine Temperatur von 80 bis 90° C erwärmt sind. Dann leitet man den Alkoholdampf in Kupferröhren, die den Katalysator enthalten und durch ein Bad von geschmolzenem Kaliumnitrat erwärmt sind. Die Reaktionsprodukte gehen durch einen Kühler, in dem Wasser und der Alkohol kondensiert werden, während das Äthylen schließlich gewaschen und getrocknet in Sammelbehälter geleitet wird.

Darstellung von Äthylenchlorhydrin[1]. Diese Reaktion geht in großen eisernen Zylindern vor sich, die innen mit Blei und außen mit Kork verkleidet sind. In jeden Zylinder füllt man 5 m³ Wasser und eine Menge Chlorkalk, die 500 kg Chlor entwickeln kann. Durch diese Mischung läßt man unter Umrühren zuerst einen Kohlendioxydstrom durchperlen (etwa 20 m³), um einen Teil der unterchlorigen Säure frei zu machen, dann Äthylen allein bis zur Sättigung und schließlich Äthylen zusammen mit Kohlendioxyd, bis der Chlorkalk aufgebraucht ist. Die Reaktion muß bei möglichst tiefer Temperatur (zwischen 5 bis 10° C) stattfinden. Deshalb wird die Lösung von Salzwasser in besonderen Kühlschlangen durchspült.

Wenn die Absorption des Äthylens beendet ist, werden die Reaktionsprodukte zum Abscheiden des Calciumcarbonats durch eine Filterpresse gepumpt. Die erhaltene Lösung enthält 10 bis 12% Äthylenchlorhydrin und wird mit Wasserdampf destilliert. Auf diese Weise erhält man eine 18- bis 20%ige Lösung von Chlorhydrin.

Darstellung von Thiodiglykol. Zu der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Chlorhydrinlösung gibt man die theoretische Menge Natriumsulfid und erwärmt auf rund 90 bis 100° C. Dann saugt man die erhaltene Mischung in einen Verdampfer und erwärmt von neuem, bis alles Wasser ausgetrieben ist. Das gebildete Thiodiglykol wird filtriert und im Vakuum destilliert.

Darstellung des Dichlordiäthylsulfids. Die Chlorierung des Thiodiglykols wird in einem 2,5 m hohen gußeisernen Zylinder mit etwa 2,8 m Durchmesser ausgeführt. Dieser Kessel ist inwendig mit Blei ausgekleidet und mit einer besonderen Einrichtung versehen, die es erlaubt, ihn mittels Wasser oder Dampf zu erwärmen. Den zur Chlorierung not-

---

[1]) Eine ausführliche Untersuchung über günstigste Arbeitsbedingungen bei der Herstellung des Äthylenchlorhydrins siehe G. Bozra, Giorn. Chim. Ind. Appl. 1930, S. 283.

wendigen Chlorwasserstoff läßt man zuerst durch Schwefelsäure gehen und dann möglichst langsam in das Thiodiglykol eintreten, wodurch eine vollständige Absorption gewährleistet wird. Während der Reaktion wird die Temperatur auf rund 50° C gehalten. Im Reaktionskessel bilden sich zwei Schichten aus, deren eine schwerere, ölige, das in Thiodiglykol gelöste Dichlordiäthylsulfid enthält, deren obere aus einer wässerigen Lösung von Salzsäure besteht. Nach Beendigung der Reaktion pumpt man die ölige Schicht in einen mit Blei ausgekleideten Eisenkessel, der mit einer Heizschlange aus Blei versehen und über einen Kühler, welcher ebenfalls aus Blei besteht, mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Man trennt durch Destillation bei vermindertem Druck (60 bis 70 mm) das Wasser ab und behandelt den öligen Rückstand nach vorhergehendem Trocknen in einem Mischer mit geeigneten Lösungsmitteln.

**Methode von Guthrie (auch „Methode der Alliierten").** Diese Methode — verhältnismäßig einfach bei der Darstellung kleiner Mengen von Dichlordiäthylsulfid im Laboratorium — bereitete zunächst bei ihrer Anwendung erhebliche technische Schwierigkeiten, die jedoch in der Folgezeit durch die Arbeit englischer und amerikanischer Chemiker sehr rasch überwunden wurden[1]. Es wurden verschiedene Fabrikationsverfahren angegeben und während des Krieges auch angewandt[2]. Das später beibehaltene Herstellungsverfahren stammt von Lewinstein, wurde zuerst in Amerika verwendet und schließlich nach weiterem Bekanntwerden auch bei den Alliierten.

Die Darstellung von Dichlordiäthylsulfid nach diesem Prozeß wird in einem zylindrischen Eisen- oder Stahlgefäß vorgenommen. Dieses ist im Innern mit Blei ausgekleidet, hat doppelte Wände, einen Durchmesser von rund 250 cm, eine Höhe von 425 cm und ist mit einem Rührer und mit zwei Reihen von Kühlschlangen versehen. Der Kessel ist mit einem Deckel verschlossen, in dem sich 16 Röhren befinden, die bis zu einem Abstand von 30 cm vom Boden in das Gefäß hineinragen und zum Einleiten des Äthylens dienen.

Zur Darstellung von Dichlordiäthylsulfid füllt man zuerst eine solche Menge Schwefelchlorür ein, daß die Enden der Äthyleneinlaßrohre eintauchen. Dann läßt man Äthylen durchströmen, wobei man die Zuflußgeschwindigkeit günstig einstellt und kühlt, um die Temperatur der Reaktionsmischung innerhalb 30 bis 35° C zu halten. Gleichzeitig gibt man weiteres Schwefelchlorür in kleinen Mengen hinzu.

---

[1]) A. Green, J. Soc. Ch. Ind. **38**, 363, 469, 1919; S. Gibson u. Pope, J. Ch. Soc. **117**, 271, 1920.

[2]) Wegen eines ausführlichen Berichts über die französische Methode (Pascal) siehe: Giua, Chemica degli aggressivi chemici Torino 1931, S. 68 f.

Beim Einsatz von 600 kg Äthylen braucht man 1200 kg Schwefelchlorür. Die für die Reaktion nötige Zeit beträgt etwa 8 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion saugt man das Reaktionsprodukt ab und treibt es durch einen Abscheider, wo es vom Schwefel getrennt wird.

**Physikalische Eigenschaften.** In reinem Zustande ist Dichlordiäthylsulfid eine ölige, farblose und geruchlose Flüssigkeit, die bei 760 mm Druck bei 217,5° [1]) siedet und bei 14,4° C schmilzt [2]). Das technische Produkt ist braun und riecht charakteristisch nach Senf. Der Schmelzpunkt des unreinen Produkts ist viel niedriger als der des reinen und variiert mit den vorhandenen Verunreinigungen. Die Schmelzwärme beträgt 25 cal.

Der von Gibson und Pope berechnete Brechungsindex ist $n_D = 1{,}53125$. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,000881. Das spez. Gew. in festem Zustand ist bei 0° C 1,362 (Vedder); bei 13° C 1,338 (Fries).

Das spez. Gew. und das entsprechende spez. Vol. von Dichlordiäthylsulfid als Funktion der Temperatur gibt die folgende Tabelle an [3]).

| Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. | Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 1,2790 | 0,781 | 40 | 1,2531 | 0,798 |
| 20 | 1,2741 | 0,785 | 50 | 1,2426 | — |
| 25 | 1,2686 | 0,788 | 75 | 1,2158 | — |
| 30 | 1,2635 | 0,791 | 90 | 1,1996 | — |
| 35 | 1,2584 | 0,795 | | | |

Die Dampfdichte des Dichlordiäthylsulfids — in der Weise berechnet, daß man das Gewicht von einem Liter Dampf der Substanz (7,09 g) durch das Gewicht von einem Liter Luft (1,293 g) dividiert — ist 5,4.

Den Dampfdruck des Dichlordiäthylsulfids bei verschiedenen Temperaturen liefert die Formel (siehe S. 7):

$$\log p = 8{,}0425 - \frac{2612{,}8}{273 + t}.$$

[1]) Diese Werte werden von Meyer angegeben, andere Autoren, wie Vedder, Hanslian, bestimmen jedoch die Siedetemperatur des Dichlordiäthylsulfids zu 219,5° C. Dieser Unterschied der Daten muß der Tatsache zugeschrieben werden, daß Dichlordiäthylsulfid, das bei gewöhnlichem Druck bis zum Sieden erhitzt wird, sich zersetzt. Nach Flury und Wieland ist der Siedepunkt des Dichlordiäthylsulfids beim Druck von 15 mm Hg 108—109° C.

[2]) Die Literatur liefert für den Schmelzpunkt des Dichlordiäthylsulfids sehr verschiedene Werte; so nach Meyer (1887) 12° C, nach Gibson und Pope (1919) 13 bis 13,5° C, nach Gombert (1919) 14,5° C, nach Delepine und Flury (1920) 14 bis 14,5° C, nach Fries (1921) 13 bis 14° C. Der annehmbarste Wert für ganz reines Dichlordiäthylsulfid ist 14,4° C.

[3]) Wilkinson u. Wernlund, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1382, 1920.

In der folgenden Tabelle sind die experimentell beobachteten und mit der Formel berechneten Dampfdruckwerte einander gegenübergestellt[1]), auch sind die entsprechenden Werte der Flüchtigkeit[2]) bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

| Temperatur °C | Dampfdruck | | Flüchtigkeit mg/Liter |
|---|---|---|---|
| | berechnet mm Hg | beobachtet mm Hg | |
| 0 | 0,020 | 0,035 | 0,28 |
| 10 | 0,054 | 0,055 | — |
| 15 | 0,079 | 0,075 | 0,401 |
| 20 | 0,115 | 0,115 | 0,625 |
| 25 | — | — | 0,958 |
| 30 | 0,23 | 0,225 | 1,443 |
| 35 | — | — | 2,135 |
| 40 | 0,45 | 0,45 | 3,66 |
| 50 | 0,85 | 0,83 | — |
| 60 | 1,52 | 1,55 | — |

Die Werte für Dampfdruck und Flüchtigkeit des Dichlordiäthylsulfids im festen Zustand sind natürlich niedriger. Nach Vedder:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Flüchtigkeit mg/Liter |
|---|---|---|
| — 17,8 | 0,0045 | 0,045 |
| 0 | 0,031 | 0,28 |

Infolge seines niedrigen Dampfdruckes verdampft Dichlordiäthylsulfid sehr langsam. Trotzdem hat es eine kleine spezifische Wärme (0,330 cal) und eine geringe Verdampfungswärme (80 cal). Die Substanz ist daher besonders in bestandenem Gelände (Unterholz, Gebüsch, Graswuchs) sehr seßhaft (siehe S. 13).

Dichloräthylsulfid ist in Wasser wenig löslich. Seine Löslichkeit steigt mit wachsender Temperatur bis zu einer gewissen Grenze. Nach Hopkins[3]) beträgt die Löslichkeit des Dichlordiäthylsulfids in Wasser 0,033% bei 0,6° C und 0,07% bei 10° C. Nach französischen Daten[4]) ist die Löslichkeit bei 25° C 0,047% und nach amerikanischen[5]) 0,069%.

Dichlordiäthylsulfid ist in verschiedenen Kohlenwasserstoffen[6]) und organischen Lösungsmitteln gut löslich. So in Petroleum (oberhalb 26° C ist Dichlordiäthylsulfid in Petroleum in jedem Verhältnis löslich),

[1]) Mumford und Mitarbeiter, J. Ch. Soc. 1932, S. 589.
[2]) Vedder, l. c.
[3]) Hopkins, J. Pharm. Exp. Ther. **12**, 393, 1919.
[4]) Boulin u. Simon, C. R. **170**, 845, 1920.
[5]) Wilson, J. Am. Ch. Soc. **44**, 2867, 1922.
[6]) Thompson u. H. Odeen, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 1057, 1920.

Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlorbenzol, Äthylalkohol (oberhalb 15,6° C löst sich Dichlordiäthylsulfid in jedem Verhältnis in absolutem Alkohol und oberhalb 38,6° C in 92,5%igem Äthylalkohol)[1]), in Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Thiodiglykol, Glycerin, ferner auch in tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten.

Dichlordiäthylsulfid löst sich auch in Chlorpikrin[2]) und wird von Gummi aufgesogen.

**Chemische Eigenschaften.** Bei gewöhnlicher Temperatur ist Dichlordiäthylsulfid eine äußerst beständige Verbindung. Wird es jedoch erhitzt, so zerfällt es in Salzsäure und in ein sehr giftiges und zu Tränen reizendes Gas von noch unbekannter Zusammensetzung.

Der Zerfall beginnt jenseits 150° C und wird bei 500° C vollständig.

Dichlordiäthylsulfid wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytisch gespalten, wobei sich Thiodiglykol und Salzsäure bildet:

$$S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = S<\begin{matrix}CH_2-CH_2OH\\CH_2-CH_2OH\end{matrix} + 2HCl.$$

Über dieses Verhalten des Dichlordiäthylsulfids, das besonders vom militärischen Standpunkt interessant ist, fehlt in der Vorkriegsliteratur jeder Hinweis. Die ersten Untersuchungen wurden im Jahre 1918/19 in den Arbeiten von Hopkins[3]) und denen von Rona[4]) und Wilson[5]) veröffentlicht.

Hiernach erfolgt die Hydrolyse des Dichlordiäthylsulfids nach einer reversiblen Gleichung[6]). D. h. bei jeder bestimmten Temperatur besteht ein Gleichgewicht zwischen hydrolysierter und nicht hydrolysierter Substanz. Außerdem wird die Geschwindigkeit, mit der die Hydrolyse abläuft — deren Größe man durch Messung der Azidität der Flüssigkeit, durch Bestimmung der Menge ionisierten Chlors oder auch durch Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen kann — durch verschiedene Faktoren beeinflußt, wie: Einwirkungszeit, Temperatur, Menge der Säure, Gegenwart von Alkali und Hydrolysen-

---

[1]) Thompson u. Black, J. Am. Ch. Soc. **43**, 877, 1921.

[2]) Lindemann, Yperit, S. 74. Warschau 1929.

[3]) Hopkins, J. Pharm. Exp. Ther. **12**, 393, 403, 1919.

[4]) Rona, Z. f. ges. Exp. Med. **13**, 16, 1921.

[5]) Wilson, J. Am. Ch. Soc. **44**, 2867—2878, 1922.

[6]) Nach den neuesten Erfahrungen von Wilson verläuft die Hydrolyse in zwei verschiedenen Phasen, eine reversible und eine irreversible:

$$\text{(I)}\quad S<\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix} + HOH \rightleftharpoons S<\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + HCl,$$

$$\text{(II)}\quad S<\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + HOH = S<\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix} + HCl.$$

produkte, ferner auch vom Dispersionsgrad des Dichlordiäthylsulfids im Wasser.

Die Hydrolyse des in Wasser gelösten Dichlordiäthylsulfids bei 20 bis 21° C verläuft als Funktion der Einwirkungszeit folgendermaßen (Hopkins):

| Zeit Min. | Dichlordiäthylsulfid hydrolysiert % | Zeit Min. | Dichlordiäthylsulfid hydrolysiert % |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 40 | 84 |
| 10 | 50 | 50 | 85 |
| 20 | 70 | 60 | 85 |
| 30 | 79 | | |

Hinsichtlich des Einflusses, den der Verteilungszustand des Dichlordiäthylsulfids auf die Hydrolyse hat, zeigen Versuche von Wilson, daß die Hydrolyse merklich beschleunigt wird, wenn man dem Wasser, welches das Dichlordiäthylsulfid enthält, alkalische Lösungen sulfonierter pflanzlicher oder tierischer Öle zufügt, welche die Eigenschaft haben, den Dispersionsgrad des Sulfids zu erhöhen.

## Reaktionen des Dichlordiäthylsulfids, an denen das Schwefelatom teilnimmt

**Mit Oxydationsmitteln.** Wie alle Thioäther, addiert Dichlordiäthylsulfid bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäuremischung usw., ein oder zwei Sauerstoffatome unter Bildung des entsprechenden Sulfoxyds:

$$O{=}S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix}$$

oder des Sulfons:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix}.$$

Das Sulfoxyd des Dichlordiäthylsulfids erhält man nach Gibson und Pope[1]) durch Behandeln von Dichlordiäthylsulfid unter mäßigem Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1,40). Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein weißer Niederschlag von Sulfoxyd ab, der aus 60%igem Alkohol kristallisiert, farblose Schüppchen bildet, die bei 110° C schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser wenig löslich (bei 20° C 1,2 g in 100 cm³), besser jedoch in Alkohol (bei 20° C 4,3 g in 100 cm³), in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Mineralsäuren[2]).

---

[1]) Gibson u. Pope, J. Ch. Soc. **117**, 271, 1920.
[2]) Helfrich u. Reid, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1208, 1920.

Das Sulfoxyd wurde von Steinkopf[1]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dichlordiäthylsulfid dargestellt. Nach Marshall und Williams[2]) übt diese Substanz auf die Haut keinerlei ätzende Wirkung aus.

Das Dichlordiäthylsulfon erhält man durch Oxydation des Sulfoxyds oder des Dichlordiäthylsulfids. So erhielt Steinkopf[3]) durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Dichlordiäthylsulfid das Sulfon in Form von farblosen Kristallen, die bei 52° C[4]) schmelzen mit einem Sdp. von 179 bis 181° C, bei 14 bis 15 mm Hg. Die Verbindung ist in Wasser wenig löslich (bei 20° C 0,6 g in 100 cm³ und bei 100° C 2,4 g) und wird nur schwach hydrolysiert. Sie ist löslich in Alkohol (bei 20° C 7,1 g in 100 cm³), Äther, Chloroform usw. Helfrich und Reid erhielten das Sulfon, indem sie das Sulfoxyd in der Wärme mit einer Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure behandelten.

**Mit Chlor.** Lawson und Dawson[5]) ließen einen Chlorstrom durch in Tetrakohlenstoffchlor gelöstes Dichlordiäthylsulfid perlen und kühlten auf — 5° C. Dabei erhielten sie eine Chlorverbindung folgender Formel:

$$Cl_2 \cdot S{<}{\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2Cl \\ CH_2\text{—}CH_2Cl \end{matrix}},$$

die aus weißen Nadeln besteht und bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist (siehe S. 163).

**Mit Brom.** Auch Brom reagiert leicht mit Dichlordiäthylsulfid: Nach Gibson und Pope[6]) erhält man beim Behandeln einer kalten Lösung von Dichlordiäthylsulfid in Chloroform mit Brom eine instabile Additionsverbindung von orangegelber Farbe und der Formel:

$$(ClCH_2\text{—}CH_2)_2S \cdot 2\,Br_2,$$

---

[1]) Darstellung des Dichlordiäthylsulfoxyds nach Steinkopf (Ber. **53**, 1007, 1920). Zu einer Lösung von 32 g Dichlordiäthylsulfid in 100 cm³ Essigsäure fügt man langsam unter Kühlen 23 g 30%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Die Reaktion ist heftig und entwickelt Wärme. Nach Abkühlen und Stehenlassen scheidet sich das Sulfoxyd ab, wenn man mit Wasser verdünnt.

[2]) Marshall u. Williams, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1298, 1920.

[3]) Darstellung des Sulfons nach Steinkopf (Ber. **53**, 1007, 1920): 20 g Dichlordiäthylsulfid, in 100 cm³ einer wässerigen Lösung von Essigsäure (1 : 1), werden mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in Gegenwart von 20 cm³ verdünnter Schwefelsäure versetzt und stehengelassen. Nach der Reduktion des Überschusses an Permanganat mit Schwefeldioxyd scheiden sich die Kristalle des Sulfons ab.

[4]) Nach Helfrich (l. c.) liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung jedoch bei 56° C und der Siedepunkt bei 183° C unter einem Druck von 20 mm.

[5]) Lawson u. Dawson, J. Am. Ch. Soc. **49**, 3119, 1927.

[6]) Gibson u. Pope, J. Ch. Soc. **117**, 271, 1920.

die sich in eine weniger bromierte Verbindung verwandelt, von der Formel:

$$(ClCH_2{-}CH_2)_2S \cdot Br_2.$$

Diese Substanz besteht aus einem gelblichen Pulver (Schmp. 43 bis 44° C) und bildet mit Natronlauge Dichlordiäthylsulfoxyd.

**Mit Jod.** Nach Lindemann[1]) soll sich auch ein vierfach jodiertes Derivat darstellen lassen von der Formel:

$$J_2 \cdot S{<}^{CH_2-CH_2-J}_{CH_2-CH_2-J},$$

das „Tetrajod-Yperite“ genannt wird und als Desinfektionsmittel angewandt werden soll.

**Mit Fluor.** Über die Additionsprodukte des Dichlordiäthylsulfids mit Fluor findet man in der Literatur keine Angaben.

**Mit Schwefelchlorür.** Läßt man das Monochlorid des Schwefels mit Dichlordiäthylsulfid reagieren, so erhält man eine Verbindung von der Formel[2]):

$$Cl_2 \cdot S{<}^{CH_2-CH_2Cl}_{CH_2-CH_2Cl},$$

d. h. die gleiche, die man durch Einwirkung von Chlor auf Dichlordiäthylsulfid erhält. Sie besteht aus weißen Nadeln und ist bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig (siehe S. 163).

**Mit Chlorkalk.** Trockener Chlorkalk reagiert leicht mit Dichlordiäthylsulfid unter Oxydation zu Sulfoxyd. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung[3]):

$$S{<}^{CH_2-CH_2Cl}_{CH_2-CH_2Cl} + CaOCl_2 = O{=}S{<}^{CH_2-CH_2Cl}_{CH_2-CH_2Cl} + CaCl_2.$$

Diese Reaktion ist stark exotherm. Es entweicht Chlorwasserstoff, dampfförmiges Dichlordiäthylsulfid und Produkte, deren Konstitution noch nicht feststeht. Die Temperatur erhöht sich bis zur Entzündung leicht brennbarer Gegenstände (Heu, Papier usw.) — Chlorkalk wird zur Entgiftung verlosteter Gegenstände angewandt.

**Mit Chloramin.** Dichlordiäthylsulfid reagiert leicht mit Chloramin T (Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramids, $CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2{-}Na$ NCl) unter Bildung einer Additionsverbindung der Formel:

$$CH_3-C_6H_4-SO_2-N = S{<}^{CH_2-CH_2Cl}_{CH_2-CH_2Cl}.$$

---

1) Lindemann, Yperit, S. 47. Warschau 1929.

2) Libermann, l. c.

3) Meyer, Der Gaskampf, S. 406. Leipzig 1925.

Diese Verbindung enthält vierwertigen Schwefel. Die Gruppe >S=N— soll nach Mann und Pope[1]) als „Sulfimin" bezeichnet werden. Die Reaktion des Dichlordiäthylsulfids mit Chloramin T findet auch in der Kälte statt. Nach Mann und Pope scheiden sich beim Zusammenschütten von 17,1 g Dichlordiäthylsulfid und einer wässerigen Lösung von 38 g Chloramin nach ungefähr 1 Stunde kleine weiße Kristalle vom Schmp. 144,6° C ab.

**Mit seleniger Säure.** Dichlordiäthylsulfid reagiert mit seleniger Säure unter Reduktion des Selens nach der Gleichung:

$$H_2SeO_3 + S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} = O_2S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + H_2O + Se.$$

Das Selen scheidet sich in Form einer orangegelben Suspension ab. Die selenige Säure in schwefelsaurer Lösung wird von Yablich als Reagens für Dichlordiäthylsulfid angegeben (siehe S. 169 und 171).

## Reaktionen des Dichlordiäthylsulfids, an denen alle Moleküle teilnehmen

**Mit Chlor.** Das Verhalten des Dichlordiäthylsulfids gegenüber Chlor wurde im Jahre 1922 von Mann und Pope[1]), im Jahre 1927 von Lawson und Dawson[2]) und neuerdings von Mumford und Cole Philips[3]) untersucht.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Dichlordiäthylsulfid erhält man nach Mann und Pope, bei gewöhnlicher Temperatur, folgende Verbindungen:

| | | Spez. Gew. | Siedepunkt (15 mm Hg) |
|---|---|---|---|
| Derivat mit 3 Chloratomen | $S<\begin{matrix}CHCl-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$ | 1,4219 | 106—108° C |
| „ „ 4 „ | $S<\begin{matrix}CHCl-CHCl_2\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$ | 1,5441 | 123—125° C |
| „ „ 6 „ | $S<\begin{matrix}CCl_2-CCl_3\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$ | 1,6944 | 160—161° C |

Lawson und Dawson stellten fest, daß sich als erstes Produkt der Chlorierung des Dichlordiäthylsulfids eine Additionsverbindung mit vierwertigem Schwefel bildet, von der Formel:

$$Cl_2S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}.$$

[1]) Mann u. Pope, J. Ch. Soc. **121**, 1054, 1922.
[2]) Lawson u. Dawson, J. Am. Ch. Soc. **49**, 3119, 1927.
[3]) Mumford u. Cole Philips, J. Ch. Soc. 1928, 155.

Diese Verbindung ist wenig stabil und verwandelt sich zum großen Teil in $\alpha\beta\beta'$-Trichlordiäthylsulfid nach der Gleichung:

$$Cl_2 \cdot S\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow S\langle\begin{matrix} CHCl-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + HCl,$$

und zu einem kleinen Teil in Dichlordiäthylsulfoxyd und Salzsäure:

$$Cl_2S\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} OS\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + 2HCl.$$

Ebenfalls nach Lawson soll auch das erwähnte Trichlordiäthylsulfid wenig stabil sein und unter Verlust eines weiteren Moleküls Chlorwasserstoff in eine Vinylverbindung übergehen, die in Form von zwei Isomeren bestehen kann:

$$S\langle\begin{matrix} CCl=CH_2 \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad S\langle\begin{matrix} CH=CHCl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix}$$

$\alpha$-Chlorvinyl-$\beta$-chloräthylsulfid und $\beta$-Chlorvinyl-$\beta$-chloräthylsulfid,

die wie das Dichlordiäthylsulfid nur zwei Chloratome enthalten. Keine dieser beiden Chlorverbindungen besitzt die blasenziehenden Eigenschaften des Dichlordiäthylsulfids (Lawson und Dawson, Vedder).

**Mit Schwefelchlorür.** Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Dichlordiäthylsulfid wurde von Gibson[1]), Mann und Pope[2]) untersucht. Man fand, daß die Reaktion zwischen den beiden Verbindungen sich auf zwei verschiedene Arten abspielt, je nachdem ob das Dichlordiäthylsulfid mit Schwefelmonochlorid oder mit Schwefeldichlorid umgesetzt wird.

Das Schwefelmonochlorid reagiert mit Dichlordiäthylsulfid in Abwesenheit von Katalysatoren sehr langsam, während in Gegenwart von Eisen die Reaktion rascher verläuft. Die Reaktionsprodukte sind jedesmal Salzsäure, Schwefel und ein flüssiger Anteil, der sich aus Trichlor- und Tetrachlordiäthylsulfid zusammensetzt.

Das Schwefeldichlorid reagiert jedoch (auch bei 0° C) mit Dichlordiäthylsulfid heftig. Die Reaktion kann je nach dem Mengenverhältnis von Dichlordiäthylsulfid und Schwefeldichlorid stürmisch verlaufen und ist immer mit Wärmeabgabe verbunden. Die Reaktionsprodukte sind verschieden, je nach der Menge des Schwefeldichlorids, die mit Dichlordiäthylsulfid zur Reaktion kommt. Bei wenig Schwefeldichlorid bildet sich eine Verbindung der Formel $Cl-S-CH_2-CH_2Cl$ nach der Gleichung:

$$S\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + SCl_2 = 2 \begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-S-Cl \end{matrix},$$

---

1) Gibson u. Pope, J. Ch. Soc. **117**, 271, 1920.

2) Mann u. Pope, ebenda **121**, 594, 1922.

während sich bei einem Überschuß von Schwefeldichlorid, Schwefelmonochlorid, Salzsäure und das dreifach chlorierte Derivat bildet nach der Gleichung:

$$2\,SCl_2 + S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix} = S_2Cl_2 + HCl + S{<}\begin{matrix}CHCl{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix}.$$

**Mit Jodwasserstoff.** Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff können die zwei Chloratome durch Jod substituiert werden, und man erhält Dijoddiäthylsulfid (siehe S. 167):

$$S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix} + 2\,HJ = S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2J\\CH_2{-}CH_2J\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Auf der Einwirkung von Natriumjodid auf Dichlordiäthylsulfid beruht die Nachweismethode dieser Substanz nach Grignard (siehe S. 169).

**Mit Alkalisulfiden.** Die Sulfide des Natriums oder Kaliums reagieren mit Dichlordiäthylsulfid leicht unter Bildung von Diäthylendisulfid, auch Dithian genannt, von der Formel:

$$S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}{>}S,$$

das aus weißen Kristallen, Schmp. 112° C, besteht. Diese Verbindung ist ungiftig. Sie wurde zum ersten Male im Jahre 1886 von Meyer[1]) entdeckt und wandelt sich bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung in das entsprechende Sulfon um[2]) von der Formel:

$$O_2S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}{>}SO_2.$$

**Mit Ammoniak.** Dichlordiäthylsulfid reagiert auch bei 150° C mit gasförmigem Ammoniak nur schwach. Jedoch reagiert es heftig mit alkoholischem Ammoniak bei 60° C unter Druck, wobei es sich in 1,4 Thiazan[2]) umwandelt nach der Gleichung:

$$S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2Cl\\CH_2{-}CH_2Cl\end{matrix} + NH_3 = S{<}\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}{>}NH + 2\,HCl.$$

Die farblose Flüssigkeit riecht nach Pyridin und siedet unter einem Druck von 158 mm Hg bei 169° C. Sie raucht an der Luft, mischt sich mit Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Der Luft ausgesetzt absorbiert sie Kohlendioxyd.

**Mit Kaliumcyanid.** Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Dichlordiäthylsulfid bildet sich kein Dicyandiäthylsulfid, dagegen scheidet sich eine kristalline Substanz ab (Schmp. 91° C) von der Formel

[1]) Meyer, Ber. **19**, 3259, 1886.
[2]) Fromm-Ungar, Ber. **56**, 2286, 1923.

$C_6H_{12}S_2(CN)_2$, welcher nach den bisherigen Untersuchungen[1]) folgende Strukturformel zukommt:

$$CN—CH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2—CN.$$

**Mit Natriumalkoholat.** Dichlordiäthylsulfid reagiert mit Natriumalkoholat unter Bildung von Divinylsulfid[2]) nach der Gleichung:

$$S<{CH_2—CH_2Cl \atop CH—CH_2Cl} + 2\,C_2H_5ONa = S<{CH = CH_2 \atop CH = CH_2} + 2\,C_2H_5OH + 2\,NaCl.$$

Diese Reaktion verläuft nach Helfrich und Reid quantitativ.

**Mit Metallsalzen.** Ähnlich wie bei verschiedenen organischen Schwefelverbindungen festgestellt wurde, reagiert auch Dichlordiäthylsulfid leicht mit Schwermetallsalzen. So bildet es z. B. mit den Chloriden von Gold oder Platin in Wasser unlösliche Verbindungen, die als qualitative Indikatoren benutzt werden können; mit Kupfer- und Quecksilberchlorid bildet es stabile Additionsverbindungen vom Typ:

$$[(ClCH_2—CH_2)_2S]_2 \cdot Cu_2Cl_2,$$

die bei der quantitativen Bestimmung des Dichlordiäthylsulfids benutzt werden können (siehe S. 171).

Es wurden noch verschiedene andere Kondensationsprodukte des Dichlordiäthylsulfids dargestellt, so z. B. mit Phenolen, Thiophenolen, Mercaptanen, aromatischen Aminen. Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften[3]) dieser Verbindungen sind untersucht.

**Mit Metallen.** Reines Dichlordiäthylsulfid greift bei gewöhnlicher Temperatur Stahl, Eisen, Blei, Kupfer, Bronze, Aluminium, Zink kaum an; bei höherer Temperatur (ungefähr 100° C) korrodiert es Stahl ein wenig, dagegen greift es Aluminium, Messing und Blei nicht an (Gibson und Pope).

Die Einwirkung des verunreinigten Dichlordiäthylsulfids auf die Wandungen von Geschossen ist von W. Felsing und H. Odeen untersucht[4]), wobei sie feststellten, daß in Geschossen mit Dichlordiäthylsulfid — nach der Methode von Lewinstein dargestellt (siehe S. 156) — der Druck im Innern nach 8 Tagen auf etwa 2 Atm. ansteigt. Die Größe des Zerfalls des Sulfids war zu vernachlässigen, der Anstieg der Azidität betrug rund 1%.

---

[1]) W. Davies, J. Ch. Soc. **117**, 299, 1920; Clarke, ebenda **101**, 1585, 1912.
[2]) Helfrich u. Reid, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1219, 1920.
[3]) Helfrich u. Reid, ebenda **42**, 1208, 1232, 1920.
[4]) W. Felsing u. H. Odeen, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 1063, 1920.

## 2. Dibromdiäthylsulfid, $S<{CH_2-CH_2Br \atop CH_2-CH_2Br}$ (Mol.-Gew. = 247,8)

Diese Substanz wurde wegen einer eventuellen Verwendung als Kampfstoff erst in der Nachkriegszeit untersucht (Müller).

**Darstellung**[1]. Man löst in einem Kolben mit Rückflußkühler 50 g Thiodiglykol in 200 $cm^3$ Chloroform und fügt 200 g Phosphortribromid hinzu. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbad rund 3 Stunden, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört. Man läßt dann abkühlen, dampft das Chloroform im Vakuum ab, und gießt den Rückstand in Eiswasser, nimmt mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Dibromdiäthylsulfid besteht aus weißen Kristallen, die bei 31 bis $34^0$ C schmelzen (Steinkopf). Bei gewöhnlichem Druck (760 mm) siedet es unter Zerfall bei $240^0$ C, unter einem Druck von 1 mm bei $115{,}5^0$ C. Das spez. Gew. ist bei $15^0$ C 2,05, d. h. es ist rund zweimal schwerer als Dichlordiäthylsulfid. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Die Flüchtigkeit bei $20^0$ C beträgt rund 400 mg pro $m^3$. Es wird durch Wasser rascher zerlegt als Dichlordiäthylsulfid[2]. Verunreinigtes Dibromdiäthylsulfid ist ein braunes Öl, das bei gewöhnlichem Druck durch Destillation nicht gereinigt werden kann, da es sich zersetzt.

Die Seßhaftigkeit der Substanz im Gelände ist der des Dichlordiäthylsulfids nur bei trockener Witterung als überlegen anzusehen.

Die biologische Wirkung des Dibromdiäthylsulfids ist nach Mayer[3] schwächer als die des Dichlordiäthylsulfids.

## 3. Dijoddiäthylsulfid, $S<{CH_2-CH_2J \atop CH_2-CH_2J}$ (Mol.-Gew. = 341,8)

Diese Substanz hat im Kriege 1914—1918 als Kampfmittel keine Verwendung gefunden, obwohl sie stark giftig ist. Sie wurde im Jahre 1920 von Helfrich[4] dargestellt durch Behandlung von Dichlordiäthylsulfid in alkoholischer Lösung mit Natriumjodid.

Man erhält sie immer beim Behandeln des Dichlordiäthylsulfids mit dem Grignardschen Reagens (siehe S. 169).

---

[1] Steinkopf u. Herold, Ber. **53**, 1011, 1920.
[2] Müller, Die chemische Waffe, S. 84 und 111. Berlin 1932.
[3] A. Mayer, C. R. 1918.
[4] Helfrich u. Reid, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1208, 1232, 1920.

**Darstellung.** Nach Grignard[1]) kann man Dijoddiäthylsulfid darstellen durch Behandlung von Dichlordiäthylsulfid in saurer Lösung mit Natriumjodid bei 60° C. Wenn man das erhaltene Produkt in Wasser gießt, so scheidet sich ein kristalliner Niederschlag aus, der durch Kristallisation weiter gereinigt werden kann.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Dijoddiäthylsulfid besteht aus farblosen Prismen, die bei einer Temperatur von 62° C schmelzen (Grignard).

Es ist unlöslich in Wasser und löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Alkali wird es leicht hydrolysiert. Mit Oxydationsmitteln verwandelt es sich in Dijoddiäthylsulfoxyd (weiße Kristalle mit dem Schmelzpunkt bei 104,5° C) oder in Dijoddiäthylsulfon (kleine weiße Kristalle, mit dem Schmelzpunkt bei 203° C).

## Analysen der Schwefelverbindungen (Thioäther)

Zum Nachweis von Dichlordiäthylsulfid stehen heute verschiedene Reagenzien zur Verfügung, welche im folgenden angeführt werden.

**Kaliumpermanganat.** Eine 0,003%ige Lösung von Kaliumpermanganat, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, wird durch Luft, die dampfförmiges Dichlordiäthylsulfid enthält, entfärbt. Die kleinste Menge der Schwefelverbindung, die nach Spica[2]) eine deutliche Farbänderung hervorruft, ist rund 0,15 mg.

**β-Naphthol.** Wenn man dampfförmiges Dichlordiäthylsulfid durch eine alkoholische und stark alkalische Lösung von β-Naphthol perlen läßt, bildet sich ein Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt. Die Lösung von β-Naphthol stellt man her, indem man 100 cm³ n/50 Natronlauge zu 1 cm³ einer 10%igen alkoholischen β-Naphthollösung hinzugibt. Da sich die Mischung mit der Zeit bräunt, so darf man die beiden Lösungen — die alkoholische und die alkalische — erst kurze Zeit vor Gebrauch zusammengeben.

Beim Nachweis sehr kleiner Konzentrationen von Dichlordiäthylsulfid muß man nach Durchgang des zu untersuchenden Gasgemisches 10 bis 15 Minuten auf den Nachweis warten.

Man kann mit diesem Reagens bis zu 0,06 mg Dichlordiäthylsulfid nachweisen.

---

[1]) Grignard u. Rivat, Ann. d. Chim. (9) **15**, 5, 1921.
[2]) Spica, Gazz. Ch. It. **49**, 299, 1919.

**Kongorotpapier.** Der Nachweis mit diesem Papier benutzt den Zerfall des Dichlordiäthylsulfids mit konzentrierter Schwefelsäure und den Nachweis der dabei entstehenden Salzsäure.

Will man dieses Reagens anwenden, so läßt man das zu prüfende Gasgemisch durch eine Waschflasche strömen, die konzentrierte Schwefelsäure enthält und auf 55° C gehalten wird und dann auf das Kongorotpapier einwirken.

**Natrium-Platin-Jodidpapier.** Dieses Papier ändert in Gegenwart von Dichlordiäthylsulfid seine ursprünglich rötliche Farbe nach Violett, das je nach der Konzentration der Schwefelverbindung mehr oder weniger intensiv ist. Man stellt es unmittelbar vor Gebrauch dar, indem man einen Streifen Filtrierpapier in eine wässerige Lösung von Natriumplatinjodid taucht. Um die Gegenwart von Dichlordiäthylsulfid festzustellen, setzt man das so bereitete Papier noch feucht dem zu untersuchenden Gasgemisch aus. Empfindlichkeit 0,02 mg (Spica).

Diese Reagenzien sind wenig empfindlich oder unspezifisch; sie sind daher als Hilfsmittel für den Feldgebrauch wenig geeignet.

Verbreitete Reagenzien während des Krieges 1914—1918 waren folgende:

**Reaktion nach Yablich**[1]. Diese Reaktion wurde vom „Chemical Warfare Service" angegeben und hauptsächlich von den Amerikanern verwendet. Sie benutzt die Tatsache, daß beim Durchleiten von Luft, die Dichlordiäthylsulfid enthält, in einer Lösung von seleniger Säure in verdünnter Schwefelsäure durch Abscheidung von metallischem Selen (siehe S. 163) ein gelblicher Niederschlag entsteht. Diese Reaktion verläuft mit vielen Kampfstoffen negativ, spricht jedoch auf alle Arsine an, und zwar leichter als auf Dichlordiäthylsulfid. Empfindlichkeit 0,005 mg pro Liter Luft[2].

**Grignardsche Reaktion**[3]. Diese Reaktion, die für Dichlordiäthylsulfid weitgehend spezifisch ist, wurde im Jahre 1918 von Grignard entdeckt und bis zum Jahre 1921 geheimgehalten. Der Nachweis mit diesem Reagens benutzt eine doppelte Umsetzungsreaktion, von welcher man in der organischen Chemie recht häufig Gebrauch macht:

$$S(C_2H_4Cl)_2 + 2\,HJ = S\,(C_2H_4J)_2 + 2\,HCl,$$

nach welcher Dichlordiäthylsulfid in Dijoddiäthylsulfid übergeht, das aus gelben Kristallen besteht.

---

[1]) M. Yablich, J. Am. Ch. Soc. **42**, 266, 274, 1920.
[2]) Flury-Zernik, Schädliche Gase, S. 367. Berlin 1931.
[3]) V. Grignard, Rivat, Schatchard, Ann. d. Chim. (9) **15**, 5, 1921.

Es ist das Verdienst Grignards, daß er die besten Bedingungen angab, unter denen die Reaktion empfindlich ist und auch ohne Erwärmung rasch verläuft.

Darstellung des Reagens:

| | |
|---|---|
| Natriumjodid . . . . . . . . . . . . . . | 20 g |
| Kupfersulfatlösung, 7,5% . . . . . . . . | 40 Tropfen |
| Lösung von Gummi arabicum (35%) . . . | 2 cm³ |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 200 cm³ |

Das Kupfersulfat fügt man hinzu, um die Reaktion zu katalysieren, den Gummi arabicum, um den Niederschlag des Dijoddiäthylsulfids kolloidal statt kristallin ausfallen zu lassen.

Zum Nachweis des Dichlordiäthylsulfids läßt man die zu prüfende Luft durch das so hergestellte Reagens hindurchperlen. Bei Gegenwart von Dichlordiäthylsulfid bildet sich ein gelblicher Niederschlag von Dijoddiäthylsulfid. Nach Grignard ist es möglich, Dichlordiäthylsulfid bis zu einer Konzentration von 0,1 mg pro Liter Luft in einer Zeit von 4 Minuten nachzuweisen. Mit Ausnahme der aliphatischen Arsine und des Phenylcarbylaminchlorids, reagieren alle anderen Kampfstoffe — Monochlorameisensäure, Mono-, Di-, Trichlormethylester, Chlorpikrin, Benzylbromid, Acroleïn, aromatische Arsine usw. — nicht mit diesem Reagens.

Nach dem Kriege brachte Spica[1]) noch zwei weitere Nachweise des Dichlordiäthylsulfids in Vorschlag.

a) Saure Lösung von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd. Läßt man Luft, die Dichlordiäthylsulfid enthält, durch eine saure Lösung von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd perlen, so bilden sich zuerst im Innern des Luftzuleitungsrohres und dann in der ganzen Flüssigkeit nadelförmige, farblose Kristalle.

b) Natriumsulfidlösung. Wenn man Luft, die Dichlordiäthylsulfid enthält, durch eine Lösung von Natriumsulfid perlen läßt, so erzeugt sie einen weißen Niederschlag unter Bildung von Diäthylendisulfid von der Formel (siehe S. 165):

$$S{<}{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}}{>}S.$$

Für die praktische Ausführung dieses Nachweises rät Spica, die zu untersuchende Luft durch ein U-Rohr von 4 bis 5 mm Weite streichen zu lassen, das an der Krümmung eine kleine Kugel besitzt, in die man den Reagenstropfen fallen läßt. Die Luft berührt das Reagens und erzeugt die charakteristische Trübung. Über die Empfindlichkeit der beiden Methoden ist nichts bekannt.

---

[1]) Spica, Gazz. Ch. It. **49**, 299—302, 1919.

## Quantitative Bestimmung des Dichlordiäthylsulfids in der Luft.

**Nephelometrische Methode von Yablich**[1]. Diese Methode benutzt die Reduktion von seleniger Säure zu metallischem Selen in Form einer orangegelben Suspension, welche in seleniger Säure auftritt, wenn diese mit Dichlordiäthylsulfid reagiert. Die Dichte der gebildeten Suspension wird nephelometrisch bestimmt. Die für diese Analyse zu verwendende selenige Säure stellt man durch Lösen von 1 g $SeO_2$ in 100 $cm^3$ einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure (1 : 1) her.

Praktisch wird die Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß man das Gasgemisch durch das Reagens perlen läßt und während 10 Minuten auf 85° C erhitzt. Dann läßt man erkalten und bestimmt die Menge der in der Luft vorhandenen Schwefelverbindung durch einen nephelometrischen Vergleich mit einer Vergleichslösung.

**Potentiometrische Methode nach Hopkins**[2]. Eine andere Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen von Dichlordiäthylsulfid in Luft ist von Hopkins[2] angegeben. Sie besteht darin, daß man Dichlordiäthylsulfid mit Wasser (35° C) hydrolysiert und potentiometrisch die Konzentration der Wasserstoffionen ($p_H$) der erhaltenen Lösung bestimmt.

Es wird empfohlen, das Gasgemisch, das man untersuchen will, durch zwei hintereinandergeschaltete Röhren zu leiten, die Wasser von 35° C enthalten. Das Dichlordiäthylsulfid wird hierbei hydrolysiert, und man kann aus der Messung der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung (Indikator Methylrot) auf die Menge des in der Luft enthaltenen Dichlordiäthylsulfids schließen.

**Quantitative Bestimmung von Dichlordiäthylsulfid in technischen Präparaten.** Das bis heute allgemein angewandte Verfahren zum Nachweis von Dichlordiäthylsulfid in technischen Präparaten besteht darin, daß man eine zu untersuchende Probe bei reduziertem Druck (40 mm) destilliert und die bei 125 bis 130° C übergehende Fraktion sammelt. Aus dem Volumen der erhaltenen Fraktion schließt man dann mit einer gewissen Näherung auf die Reinheit des Produkts.

Von den anderen analytischen Methoden, die bisher in Vorschlag gebracht wurden, seien die beiden folgenden angeführt:

**Methode nach Hollely**[3]. Diese Methode beruht auf der Eigenschaft des Dichlordiäthylsulfids, mit Kupfer-1-Chlorid unter Bildung eines Komplexsalzes von definierter Konstitution zu reagieren:

$$\left[\begin{matrix} ClCH_2-CH_2 \\ ClCH_2-CH_2 \end{matrix} > S\right]_2 \cdot Cu_2Cl_2.$$

[1]) Yablich u. Mitarbeiter, J. Am. Ch. Soc. **42**, 266, 274, 1920.
[2]) Hopkins, J. Pharm. Exp. Ther. **12**, 393, 403, 1919.
[3]) W. Hollely, J. Chem. Soc. **117**, 898, 1920.

Beschreibung der Methode: Etwa 1 g der zu prüfenden Substanz wird genau gewogen und in einen Kolben von 100 cm³ gebracht, der mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen ist. Man fügt 10 cm³ einer Lösung von Kupfer-1-Chlorid in absolutem Alkohol, die Salzsäure enthält, zu[1]) und schüttelt wiederholt (10 Minuten) um, ohne zu erwärmen, damit man eine vollständige Lösung des Dichlordiäthylsulfids erzielt. Hiernach kühlt man die Mischung mit Wasser, schüttelt vorsichtig und fügt mittels einer Bürette 50 cm³ einer 5%igen wässerigen Lösung von Natriumchlorid zu. Es scheidet sich der Niederschlag des Komplexsalzes in Form feiner farbloser Nadeln ab. Man läßt kurze Zeit stehen, filtriert durch Glaswolle und sammelt das Filtrat in einem trockenen Gefäß. Die Bestimmung des überschüssigen Kupferchlorids in der filtrierten Flüssigkeit erfolgt in folgender Weise:

Man nimmt mit einer Pipette 30 cm³ des Filtrats heraus, bringt es in einen Kolben von 250 cm³ und fügt 5 cm³ Wasserstoffsuperoxyd (20 Volum-%) hinzu, um das einwertige Kupfer zum zweiwertigen zu oxydieren. Der Inhalt des Kolbens wird gekocht, schließlich zur Trockene eingedampft und mehrere Male (meistens zweimal) mit Wasser aufgenommen, um das Wasserstoffsuperoxyd vollkommen zu vertreiben. Man nehme beim letzten Male mit 50 cm³ Wasser auf, füge eine Lösung Natriumcarbonat hinzu, bis man einen leichten Niederschlag erhält, der mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure wieder gelöst wird, dann füge man noch einen Überschuß von Kaliumjodid hinzu und titriere das in Freiheit gesetzte Jod mit einer n/10 Thiosulfatlösung.

In gleicher Weise ist die oben angewandte alkoholische Kupferchloridlösung mittels dieser Thiosulfatlösung zu titrieren (Vergleichsprobe), indem man zuerst das Kupfer-1-Chlorid mit 5 bis 10 cm³ Wassersuperoxyd oxydiert und wie oben verfährt.

Aus den Resultaten dieser Bestimmung läßt sich der Prozentgehalt der Probe an Dichlordiäthylsulfid mit folgender Rechnung bestimmen: Nach der Gleichung des Komplexsalzes entsprechen 127 g Kupfer 318 g Dichlordiäthylsulfid. Da 1 cm³ n/10 Thiosulfat 0,00635 g Kupfer entsprechen, so wird 1 cm³ Thiosulfat 0,0159 g Dichlordiäthylsulfid entsprechen. Daher folgt der Prozentgehalt aus der Beziehung

$$\% \text{ Dichlordiäthylsulfid} = \frac{(A-B)\cdot 0{,}0159\cdot 100}{\text{Gewicht der Substanz}},$$

wobei

$A$ = Anzahl der cm³ von n/10 Thiosulfatlösung bedeutet, die dem Kupfer von 10 cm² der Vergleichslösung entsprechen.

---

[1]) Die Lösung des Kupfer-1-chlorids darf erst unmittelbar vor Gebrauch hergestellt werden. Man soll deshalb immer eine 10%ige Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol zur Verfügung haben und im Bedarfsfalle 5 g reines Kupfer-1-chlorid in 50 cm³ dieser Lösung lösen.

$B$ = Anzahl $cm^3$ der n/10 Thiosulfatlösung, die dem Überschuß des Kupfers entsprechen, welche in den 10 $cm^3$ der Lösung der Probe mit Dichlordiäthylsulfid enthalten sind.

Man beachte, daß das Volumen, das sich aus der Lösung von 10 $cm^3$ des Kupferchlorids und 50 $cm^3$ der 5%igen Natriumchloridlösung zusammensetzt, experimentell zu 59,5 statt 60 $cm^3$ bestimmt wurde.

**Methode Grignard, Rivat und Schatchard**[1]. Diese Methode benutzt die Umwandlung von Dichlordiäthylsulfid in Dijoddiäthylsulfid mittels Jodwasserstoff in sauerer Lösung:

$$S<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + 2HJ = S<\begin{matrix}CH_2-CH_2J\\CH_2-CH_2J\end{matrix} + 2HCl,$$

und der Bestimmung der Menge Jodwasserstoff, die nicht an der Reaktion teilgenommen hat.

Beschreibung der Methode:

1. Man bestimmt zuerst den Gesamtwert des Jods in der zu verwendenden Jodwasserstofflösung. Zu diesem Zweck gibt man in einen Kolben, der 15 $cm^3$ Eisessig enthält, mit einer Bürette 5 $cm^3$ einer 54%igen Jodwasserstofflösung. Man setzt auf den Kolben ein Steigrohr, das am oberen Ende ausgezogen und gekrümmt ist, um den Eintritt von Staub zu vermeiden. Man erwärmt dann 15 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 70° C, läßt abkühlen, füllt auf 500 $cm^3$ auf, nimmt 50 $cm^3$ heraus und fügt 10 $cm^3$ einer 10%igen Natriumnitritlösung hinzu, um das Jod in Freiheit zu setzen.

Man extrahiert das Jod mit Tetrachlorkohlenstoff (einmal mit 20 $cm^3$ und viermal mit 10 $cm^3$) und gießt das ganze Lösungsmittel in ein Gefäß zusammen, daß 100 $cm^3$ destilliertes Wasser enthält. Man schüttelt, um den Tetrachlorkohlenstoff zu waschen, dekantiert, nimmt das Waschwasser mit wenig Tetrachlorkohlenstoff auf, den man zum vorhergehenden hinzugibt, und titriert die Jodlösung mit Thiosulfat und Stärke.

$A_0$ seien die angewandten $cm^3$ Thiosulfat.

2. Man verfahre wie unter 1., indem man zur essigsauren Lösung ungefähr 1 g ($P$ g) genau gewogenes Dichlordiäthylsulfid zufügt. Nach dem Erwärmen und allmählichen Abkühlen gießt man den Inhalt des Kolbens (Kristalle und Flüssigkeit) in einen Meßkolben von 500 $cm^3$, der schon 200 $cm^3$ Wasser, 100 $cm^3$ Tetrachlorkohlenstoff enthält.

Man schüttelt um, um das Dichlordiäthylsulfid zu lösen, füllt dann mit destilliertem Wasser auf das Volumen auf und schüttelt von neuem, um die ganze Flüssigkeit homogen zu machen. Man läßt stehen, bis

[1] Grignard und Mitarbeiter, Ann. d. Chim. (9) **15**, 5—18, 1921.

die beiden Flüssigkeiten sich trennen, entnimmt dann 50 cm³ des wässerigen Teiles, setzt das Jod mit Natriumnitrit in Freiheit und titriert wie unter 1.

$A_1$ seien die angewandten cm³ Thiosulfat.

Ferner dekantiert man 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, die im Kolben enthalten sind, wäscht letzteren mit etwas Tetrachlorkohlenstoff, den man zum vorhergehenden hinzufügt und titriert aus allem das freie Jod.

$A_2$ seien die angewandten cm³ Thiosulfat.

Die folgende Formel gibt das Dichlordiäthylsulfid in Prozent:

$$\% \text{ Dichlordiäthylsulfid} = \frac{0{,}82}{P} [10\, A_0 + 1{,}5 - (8\, A_1 + A_2)].$$

## C. Säurechloride und Ester der Schwefelsäure

Die Schwefelsäure kann als zweibasische Säure zwei Säurechloride bilden: Chlorsulfonsäure und Sulfurylchlorid:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} \longrightarrow SO_2{<}^{Cl}_{OH} \longrightarrow SO_2{<}^{Cl}_{Cl}$$

Schwefelsäure Chlorsulfonsäure Sulfurylchlorid.

Während die Chlorsulfonsäure als das saure Chlorid der Schwefelsäure betrachtet werden kann, ist Sulfurylchlorid das eigentliche Säurechlorid. Das Chloratom dieser Verbindungen ist, wie im allgemeinen bei jedem Säurechlorid, schwach gebunden. Es wird bereits durch Wasser abgespalten. Während nun Chlorsulfonsäure mit Wasser sehr leicht reagiert, tritt Sulfurylchlorid mit Wasser langsamer in Reaktion.

Chlorsulfonsäure ist schwach giftig und wurde im Kriege vor allem zur Nebelerzeugung verwendet, wogegen Sulfurylchlorid insbesondere in Mischung mit anderen Kampfstoffen (Chlorcyan) eingesetzt wurde.

Analog diesen beiden oben betrachteten Typen von Säurechloriden bildet Schwefelsäure zwei Arten von Estern:

$$SO_2{<}^{OH}_{OR} \qquad\qquad SO_2{<}^{OH}_{OR}$$

Monoalkylester, Dialkylester.

Von diesen Estern wurden nur die Methylschwefelsäure und das Dimethylsulfat als Kampfstoffe verwendet. Sie sind stark giftig und wirken auf die Atemorgane und auf die Haut. Die Ester sind im Wasser löslich, jedoch zerfallen sie, besonders Dimethylsulfat, mit Wasser unter Abspaltung einer Alkoholgruppe. Dies geschieht in gleicher Weise auch in Gegenwart anderer Substanzen, welche die OH-Gruppe ent-

halten. Es ist dies die Erklärung für die Verwendung von Dimethylsulfat als Methylierungsmittel im Laboratorium und in der Industrie.

Schließlich kann die Schwefelsäure, außer den obenerwähnten Säurechloriden und deren Estern, Verbindungen eines gemischten Typs bilden mit der allgemeinen Formel:

$$SO_2{<}^{OR}_{Cl}\,.$$

Diese Verbindungen, die als Säurechloride der Alkylschwefelsäure betrachtet werden können, sind wenig stabil. Sie zerfallen leicht in Gegenwart von warmem Wasser, oder bei Einwirkung von Alkalilaugen unter Abspaltung des Halogens und Bildung von Alkylschwefelsäure:

$$SO_2{<}^{OR}_{Cl} + H_2O = SO_2{<}^{OR}_{OH} + HCl.$$

Nach dem früher Gesagten ist das Verhalten dieser Substanz gegenüber der hydrolysierenden Wirkung des Wassers von Interesse. Es ergibt sich, daß, während die Ester leicht die alkoholische Gruppe abspalten, die Säurechloride der Alkylschwefelsäure diese nur schwer abgeben. Bei diesen letzten Verbindungen scheint das Chloratom die Hydrolyse zu verhindern.

Im Kriege 1914—1918 wurden Chlorsulfonsäuremethylester und Chlorsulfonsäureäthylester als Kampfstoffe eingesetzt. Diese Substanzen sind infolge der Anwesenheit von Chlor in ihrem Molekül kräftige Augenreizstoffe, jedoch ist ihre Giftigkeit geringer als die der Schwefelsäureester.

## 1. Chlorsulfonsäure, $SO_2{<}^{Cl}_{OH}$ (Mol.-Gew. = 116,53)

Chlorsulfonsäure wurde während des Krieges 1914—1918 wegen ihrer toxischen Eigenschaften von den Franzosen und auch von den Deutschen in kleinen Mengen als Kampfstoff eingesetzt. Hauptsächlich diente sie zur Nebelerzeugung. Die Franzosen verwandten sie mit Dimethylsulfat gemischt in der „Rationite“ genannten Mischung.

**Darstellung.** Die Bildung der Chlorsulfonsäure besteht in einer einfachen Addition von Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid.

$$SO_3 + HCl = SO_2{<}^{OH}_{Cl}\,.$$

Zu ihrer Darstellung kann man auch die gewöhnliche Methode zur Bildung von Säurechloriden anwenden: d. h. man läßt Phosphorpentachlorid mit Schwefelsäure reagieren:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + PCl_5 = SO_2{<}^{Cl}_{OH} + HCl + POCl_3.$$

Im Laboratorium stellt man im allgemeinen Chlorsulfonsäure nach der Methode von Beckurts und Otto[1]) her.

In eine Retorte mit Tubus von rund 300 $cm^3$, die mit einem Kühler verbunden ist, gibt man 200 g rauchende Schwefelsäure (38 bis 40% $SO_3$ enthaltend) und läßt mit Hilfe eines Glasrohres, das durch den Tubus der Retorte führt und bis auf deren Boden reicht, einen Strom trockenen Chlorwasserstoffs durchperlen. Wenn die Absorption des Chlorwasserstoffs beendet ist, destilliert man die gebildete Chlorsulfonsäure. Im allgemeinen geht das Destillat etwas gefärbt über. Man kann es durch weitere Destillation rektifizieren. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

In der Industrie wird die Chlorsulfonsäure nach einem der Laboratoriumsmethode ähnlichen Verfahren dargestellt, d. h. man läßt einen Strom trockenen gasförmigen Chlorwasserstoffs durch eine Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure bis zur Sättigung hindurchperlen und trennt die Chlorsulfonsäure durch Destillation ab.

Während des Krieges erhielt man sie in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff und Oleum (s. S. 46).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chlorsulfonsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die infolge des Zerfalls in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff an der Luft, besonders an feuchter Luft, raucht.

Das spez. Gew. ist bei 18° C 1,776. Die Verbindung siedet unter teilweiser Dissoziation bei 153 bis 156° C. Über 158° C erhitzt zerfällt sie unter Bildung von Schwefelsäure, Chlor und Schwefeldioxyd:

$$2\,SO_2{<}^{Cl}_{OH} \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + Cl_2.$$

Bei starkem Abkühlen erstarrt sie zu einer festen Masse, die bei — 81°C schmilzt.

Die Bildungswärme aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff beträgt 14400 cal, die Lösungswärme in Wasser ist 40300 cal, während die Verdampfungswärme 12800 cal pro Grammolekül beträgt. Die Dampfdichte ist 4,0.

Chlorsulfonsäure reagiert heftig mit Alkoholen unter Bildung von Salzsäure und Alkylschwefelsäure. So bildet sich z. B. mit Methylalkohol:

$$CH_3{-}OH + SO_2{<}^{Cl}_{OH} = HCl + SO_2{<}^{OCH_3}_{OH}.$$

Läßt man Schwefelwasserstoff selbst in der Kälte auf Chlorsulfonsäure einwirken, so scheidet sich Schwefel und Chlorwasserstoff ab.

Die tödliche Menge beträgt für einen Menschen 6 bis 8 mg pro Liter bei einer Respirationszeit von 30 Minuten (Lindemann).

[1]) Beckurts u. Otto, Ber. **11**, 2058, 1878.

## 2. Sulfurylchlorid, $SO_2<^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 135)

Sulfurylchlorid stellte man während des Krieges vor allem zur Fabrikation von Chlorsulfonsäuremethylester und Chlorsulfonsäureäthylester her. Mitunter wurde es als Trägersubstanz für Cyanchlorid angewandt.

**Darstellung.** Man kann es darstellen durch Erhitzen von Chlorsulfonsäure unter Druck auf 180° C. Dann findet folgende Reaktion statt:

$$2\,SO_2<^{OH}_{Cl} \rightarrow SO_2<^{OH}_{OH} + SO_2<^{Cl}_{Cl}.$$

In Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Quecksilbersalze, geht die Reaktion auch bei tieferer Temperatur, etwa 70° C, und bei gewöhnlichem Druck vor sich.

Im Laboratorium stellt man es einfacher durch Synthese aus Chlor und Schwefeldioxyd her:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2,$$

in Gegenwart von Kampfer[1]) oder aktiver Kohle[2]).

Ein Kolben von rund 500 $cm^3$ wird mit einem Rückflußkühler versehen, dessen oberes Ende an eine Saugpumpe angeschlossen ist, ferner mit einem Glasrohr, welches bis auf den Kolbenboden reicht und einen Dreiweghahn trägt. In diesen Kolben gibt man 10 g Kampfer und läßt, während man mit Eiswasser kühlt, einen Strom durch Schwefelsäure getrockneten Schwefeldioxyds durchströmen. Das Gas wird vom Kampfer rasch aufgenommen. Ist der Kampfer flüssig geworden, so unterbricht man den Strom von Schwefeldioxyd und läßt durch die Flüssigkeit einen Strom sorgfältig getrockneten Chlors perlen. Nach der Absorption und Verschwinden der Farbe des Chlors läßt man von neuem Schwefeldioxyd und dann wieder Chlor eintreten. Sobald sich im Kolben 30 bis 40 $cm^3$ Flüssigkeit befinden, läßt man unter äußerer Kühlung gleichzeitig und ungefähr in gleichen Mengen beide Gase einströmen. Wenn eine ausreichende Menge Flüssigkeit vorhanden ist, unterbricht man den Zustrom beider Gase und destilliert das erhaltene Produkt, indem man die zwischen 68 bis 70° C übergehende Fraktion, welche aus Sulfurylchlorid besteht, auffängt.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Sulfurylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 69,2° C siedet. Es schmilzt bei — 54,1° C. Das spez. Gew. ist bei 0° C 1,708, bei 20° C 1,667. Die Dampfdichte ist 4,6. Die Verdampfungswärme beträgt 524 cal.

---

[1]) Schulze, J. pr. Ch. (2), **24**, 168, 1881.
[2]) Danneel, Z. angew. Ch. **39**, 1553, 1926.

Sulfurylchlorid zerfällt langsam in kaltem Wasser, viel heftiger und energischer jedoch mit warmem Wasser und Alkalien unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure[1]). Wenn man Sulfurylchlorid durch ein schwach glühendes Rohr leitet, so zerfällt das Molekül unter Bildung von Schwefeldioxyd und Chlor.

Gasförmiges Ammoniak reagiert mit Sulfurylchlorid unter Bildung von Ammoniumchlorid und Chlorsulfonsäureamid[2]). Jod reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Sulfurylchlorid auf verschiedene Weise: entweder bildet sich Monochlorjod, wenn wenig Sulfurylchlorid vorhanden ist:

$$SO_2Cl_2 + J_2 = 2\,JCl + SO_2,$$

oder auch Trichlorjod, wenn Sulfurylchlorid im Überschuß vorhanden ist:

$$3\,SO_2Cl_2 + J_2 = 2\,JCl_3 + 3\,SO_2.$$

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Sulfurylchlorid bildet sich Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefel und Jod[3])

Sulfurylchlorid reagiert wie die üblichen Chlorierungsmittel. So bildet es mit Benzol Chlorbenzol, mit Aceton Mono- oder Dichloraceton, mit Anilin Trichloranilin usw.

In flüssigem Zustand greift es Eisen schwach an, während es Blei nicht angreift. In gasförmigem Zustand greift es energischer an.

### 3. Methylschwefelsäure, $SO_2\lt{}^{OCH_3}_{OH}$ (Mol.-Gew. = 112)

Diese Verbindung ist als Kampfstoff fast bedeutungslos, sie wurde im Kriege 1914—1918 nur beschränkt verwendet und nur in Mischung mit Dimethylsulfat.

**Darstellung.** Im Laboratorium stellt man sie dar durch Einwirkung von Methylalkohol auf Chlorsulfonsäure. Nach Claesson[4]) ist es ratsam, daß man in ein Kölbchen, das mit einem Tropftrichter versehen und äußerlich mit Eis gekühlt ist, Chlorsulfonsäure füllt und langsam die nötige stöchiometrische Menge an wasserfreiem Methylalkohol (der frisch über Calciumoxyd destilliert ist) zutropfen läßt. Jeder Alkoholtropfen, der mit Chlorsulfonsäure reagiert, entwickelt Chlorwasserstoff. Nach Zugabe des Alkohols erwärmt man gelinde, indem man einen trockenen Luftstrom durch den Kolben leitet, um den in diesem Gemisch gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen. Das so erhaltene Produkt enthält rund 90% Methylschwefelsäure.

---

[1]) Carrara u. Zoppellari, Gazz. Ch. It. **24**, I, 364, 1894.
[2]) Ephraim, Ber. **43**, 146, 1910.
[3]) Besson, C. R. **122**, 467, 1896.
[4]) Claesson, J. pr. Ch. (2), **19**, 240, 1879.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Methylschwefelsäure ist eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf — 30° C noch nicht fest wird. Auf 130 bis 140° C erwärmt, zerfällt sie nahezu quantitativ in Dimethylsulfat und Schwefelsäure:

$$2\,SO_2{<}^{OCH_3}_{OH} \longrightarrow SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + SO_2{<}^{OH}_{OH}.$$

Sie ist wenig löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Jedoch kann man sie in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Äther mischen.

### 4. Dimethylsulfat, $SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$ (Mol.-Gew. = 126,12)

Dimethylsulfat wurde von den Deutschen in Mischung mit Chlorsulfonsäuremethylester verwendet, wie man es bei der industriellen Darstellung, ausgehend von Methylalkohol und Chlorsulfonsäure, erhält, wenn die Esterbildung nur unvollkommen verläuft. Auch die Franzosen gebrauchten es in Mischung mit Chlorsulfonsäure unter der Bezeichnung „Rationite".

Dimethylsulfat kann durch Zerfall der Methylschwefelsäure bei erhöhter Temperatur im Vakuum erhalten werden:

$$2\,SO_2{<}^{OCH_3}_{OH} \longrightarrow SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + SO_2{<}^{OH}_{OH},$$

oder auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf Sulfurylchlorid:

$$SO_2{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{HOCH_3}_{HOCH_3} = SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + 2\,HCl.$$

ferner durch Veresterung von rauchender Schwefelsäure mit Methylalkohol:

$$SO_2{<}^{OH}_{OH} + {}^{HOCH_3}_{HOCH_3} = SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + 2\,H_2O.$$

Mit dieser letzten Methode erhielten Guyot und Simon[1]) unter Verwendung von Oleum mit 60% $SO_3$ eine sehr große Ausbeute an Dimethylsulfat (etwa 90%).

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium stellt man Dimethylsulfat nach der Methode von Ullmann dar[2]), d. h. man läßt Methylalkohol mit Chlorsulfonsäure reagieren.

Man bringt 100 g Chlorsulfonsäure in einen Destillierkolben von 200 cm³, der mit doppeltdurchbohrtem Stopfen verschlossen ist. Durch dessen eine Bohrung führt ein Thermometer, durch die andere ein

[1]) Guyot u. Simon, C. R. **169**, 795, 1919.
[2]) Ullmann, Ann. **327**, 104, 1903.

Tropftrichter nach Bulk[1]), der 27 g wasserfreien Methylalkohol enthält. Das seitliche Rohr des Destillierkolbens verbindet man mit einer Waschflasche, die etwas konzentrierte Schwefelsäure enthält. Die Waschflasche ist ihrerseits mit einer Flasche verbunden, die teilweise mit Wasser gefüllt ist und zur Absorption des sich bei der Reaktion entwickelnden Chlorwasserstoffs dient.

Der Inhalt des Kolbens wird mittels einer Kältemischung auf —10° C abgekühlt. Dann läßt man aus dem Tropftrichter Methylalkohol zufließen, wobei man den Zufluß derart regelt, daß die Chlorwasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird, und sich nur kleine Mengen Dampf im Kolben bilden. Während man den Alkohol zufügt, muß man den Inhalt des Kölbchens wiederholt schütteln und darauf achten, daß die Temperatur nicht über — 5° C steigt. Der Prozeß dauert rund anderthalb Stunden. Ist aller Alkohol hinzugefügt, so läßt man das erhaltene Produkt rund zwölf Stunden stehen und unterwirft es dann einer Destillation bei vermindertem Druck (20 mm Hg), wobei man das Kölbchen auf dem Ölbad auf 140° C erhitzt. Das Destillat enthält nahezu reines Dimethylsulfat. Es wird schließlich mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. 80% der theoretischen Ausbeute.

**Industrielle Herstellung.** In der Industrie wird Dimethylsulfat heute fast ausschließlich in der Weise dargestellt, daß man bei niederer Temperatur Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff auf Methylalkohol wirken läßt, und das erhaltene Produkt bei vermindertem Druck destilliert.

In einem mit Emaille ausgekleideten Eisenkessel, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, werden 6,4 kg 99%iger Alkohol zusammen mit 20 kg Tetrachlorkohlenstoff gemischt. Hierzu gibt man langsam unter Rühren 24 kg Chlorsulfonsäure hinzu. Nach Beendigung dieser Operation destilliert man zuerst auf dem Wasserbad den Tetrachlorkohlenstoff ab, der nicht reagiert hat und wieder verwendet werden kann. Dann wird das Dimethylsulfat bei vermindertem Druck destilliert[2]).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Dimethylsulfat ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck unter teilweisem Zerfall bei 188° C, bei einem Druck von 15 mm Hg

---

[1]) Dieser Trichter muß ein Rohr von 3 bis 4 mm Durchmesser haben und in einer langen Kapillare enden, deren Ende nach oben 5 bis 10 mm zurückgebogen ist. Außerdem muß man ihn vor Beginn der Reaktion mit Methylalkohol füllen, und achtgeben, daß er bis auf den Boden des Kolbens reicht.

[2]) Soc. Prod. Chim. Fontaines; Lyon D. R. P. 193830.

bei 96° C ohne Zerfall siedet. Sie wird bei —27° C fest. Das spez. Gew. bei 15° C ist 1,333. Die Dampfdichte 4,3. Die Flüchtigkeit beträgt bei 20° C 3300 mg pro $m^3$. Es wird durch Alkalien und auch teilweise durch warmes Wasser zerlegt[1]):

$$SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + HOH = SO_2{<}^{OCH_3}_{OH} + CH_3OH.$$

Boulin und Simon[2]) haben beobachtet, daß man bei längerer Einwirkung von Wasser auf Dimethylsulfat eine homogene Flüssigkeit erhält. Dies ist in der Weise zu deuten, daß durch die Behandlung ein Zerfall des Moleküls stattfindet nach der Gleichung:

$$SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + H_2O = H_2SO_4 + O{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

nach der sich Methyläther bildet, welcher sich in der gebildeten Schwefelsäure vollkommen löst.

Dimethylsulfat reagiert in ähnlicher Weise auch mit anderen Substanzen, die eine OH-Gruppe enthalten; so z. B. mit Phenolen. Diese Verbindungen vereinigen sich leicht und quantitativ mit Dimethylsulfat.

Nach Ullmann[3]) kann man Dimethylsulfat vorteilhaft an Stelle von Methyljodid verwenden, um Methylgruppen in Moleküle einzuführen. Es reagiert auch mit Aminen. So z. B. bildet es mit primären aromatischen Aminen Methylsulfate primärer Amine und die entsprechenden sekundären Basen (Ullmann):

$$SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + 2R{-}NH_2 = R{-}NH_2 \cdot CH_3HSO_4 + HN{<}^{CH_3}_{R}.$$

Die tertiären Amine reagieren in Lösungen von Äther oder Benzol mit Dimethylsulfat unter Bildung quaternärer Ammoniumsalze.

Dimethylsulfat greift Metalle nicht an. Die geringste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute lang ertragen kann, beträgt 50 mg pro $m^3$ Luft (Flury). Das Tödlichkeitsprodukt ist 1500 (Müller).

### 5. Chlorsulfonsäuremethylester, $SO_2{<}^{OCH_3}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 130,55)

Chlorsulfonsäuremethylester wurde von den Deutschen allein oder in Mischung mit Dimethylsulfat (75 Teile Dimethylsulfat und 25 Teile Chlorsulfonsäuremethylester) unter dem Namen „C-Stoff“ eingesetzt.

---

1) Kremann, Monatsh. f. Ch. **28**, 13, 1907.
2) Boulin u. Simon, C. R. **170**, 392, 1920.
3) Ullmann, l. c.

**Darstellung.** Zur Darstellung dieses Kampfstoffes läßt man gewöhnlich Methylalkohol auf Sulfurylchlorid[1]) einwirken:

$$SO_2{<}^{Cl}_{Cl} + HOCH_3 = SO_2{<}^{OCH_3}_{Cl} + HCl.$$

Auf einen Kolben von 150 bis 200 $cm^3$ setzt man einen Tropftrichter und einen Rückflußkühler, der an seinem oberen Ende mittels eines Rohres mit einem mit Wasser gefüllten Kölbchen verbunden ist, in welchem die Chlorwasserstoffdämpfe, die sich während der Reaktion bilden, absorbiert werden. In diesen Kolben bringt man 65 g Sulfurylchlorid und läßt aus dem Tropftrichter langsam 15 g Methylalkohol (möglichst wasserfrei) zutropfen. Während man den Alkohol zufügt, muß man die Mischung dauernd schütteln und außen mit Eis kühlen. Hat man allen Alkohol zugegeben, so läßt man den Kolben 2 bis 3 Stunden stehen und erwärmt auf dem Wasserbad (50 bis 60° C), bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört. Man bringt die Flüssigkeit aus dem Kolben in einen Scheidetrichter, wäscht rasch mit Eiswasser aus, trennt die schwere Schicht ab, destilliert im Vakuum und sammelt die bei einem Druck von 16 mm zwischen 38 und 45° C übergehende Fraktion.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Die farblose Flüssigkeit hat einen stechenden Geruch. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 133 bis 135° C. Unter einem Druck von 16 mm Hg destilliert sie unzersetzt bei 42° C. Das spez. Gew. ist bei 15° C 1,492; die Dampfdichte ist (Luft = 1) 4,5. Die Flüchtigkeit bei 20° C ist 60000 mg pro $m^3$ (Müller). Sie löst sich leicht in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylalkohol, ist unlöslich in Wasser und wird von diesem hydrolysiert nach der Gleichung:

$$SO_2{<}^{OCH_3}_{Cl} + HOH = SO_2{<}^{OCH_3}_{OH} + HCl.$$

Wenn das Wasser im Überschuß vorhanden ist, kann auch die sich bildende Methylschwefelsäure zerfallen, was schließlich zur Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Methylalkohol[2]) führt.

Die geringste Konzentration, bei der noch eine Reizwirkung auftritt, beträgt 2 mg pro $m^3$ Luft (Müller). Nach Lindemann liegt die Unerträglichkeitsgrenze bei 30 bis 40 mg pro $m^3$. Tödlichkeitsprodukt 2000.

### 6. Chlorsulfonsäureäthylester, $SO_2{<}^{OC_2H_5}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 144,57)

Diese Verbindung wurde auf Vorschlag von Grignard gegen Ende des Jahres 1915 wegen ihrer Hautwirkung von französischer Seite angewandt. Er fand auch Verwendung in Mischung mit Bromaceton.

[1]) Behrend, J. pr. Ch. (2) 15, 32, 1877.
[2]) L. Guyot u. L. Simon, C. R. 170, 326, 1920.

**Darstellung.** Man stellt ihn üblicherweise her durch Reaktion von Äthylen mit Chlorsulfonsäure in der Kälte[1]):

$$C_2H_4 + SO_2{<}^{OH}_{Cl} = SO_2{<}^{OC_2H_5}_{Cl}.$$

Man erhält ihn auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chlorameisensäureäthylester[2]).

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Chlorsulfonsäureäthylester ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht und stechend riecht. Bei gewöhnlichem Druck siedet er bei 152 bis 153° C unter einem Druck von 100 mm bei 93 bis 95° C. Das spez. Gew. ist bei 0° C 1,379. Die Dampfdichte ist das Fünffache der Dichte der Luft. Er besitzt einen niederen Dampfdruck, muß daher beim Einsatz im Gelände in Form eines feinen Regens versprüht werden.

Er ist unlöslich in Wasser und wird durch warmes Wasser leicht zerlegt: die Hydrolisiergeschwindigkeit ist kleiner als die des vorher beschriebenen Methylderivats.

Er löst sich leicht in Ligroin, Chloroform, Äther[3]). Durch Erwärmen auf rund 160° C zerfällt er in Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Äthylen[4]).

Durch Behandlung mit in Äther gelöstem Anilin bildet er Äthylenchlorid und Sulfanilsäure.

Chlorsulfonsäureäthylester greift Eisen und Stahl nicht an, während Kupfer mäßig und Blei und Zinn heftiger angegriffen werden. Die untere Grenze der Reizwirkung ist gleich der des Methylderivats, d. h. 2 mg pro m³ Luft (Müller). Nach Flury ist die Unerträglichkeitsgrenze 50 mg pro m³. Tödlichkeitsprodukt 3000.

## Analysen der Schwefelsäurederivate

**Nachweis.** Zum Nachweis dieser Verbindungen benutzt man im allgemeinen ihre Reaktion mit alkalischen Lösungen, oder bisweilen die mit Wasser allein, bei der sich Schwefelsäure oder Salzsäure bildet. Will man den Nachweis dieser Säuren mit den üblichen Methoden der qualitativen Analyse ausführen, so kann man einfach auf den Nachweis der verschiedenen Schwefelverbindungen zurückgreifen.

**Nachweis der Chlorsulfonsäure.** Diese Verbindung wird nachgewiesen dadurch, daß man einen Teil der zu prüfenden Substanz von

---

1) Müller, Ber. **6**, 228, 1873.
2) Wilm, Ber. **6**, 505, 1873.
3) Bushong, Am. Ch. J. **30**, 214, 1903.
4) Willcox, ebenda **32**, 471, 1904.

Natronlauge absorbieren läßt und in dieser die Gegenwart der Salzsäure mit Silbernitratlösung und die Gegenwart der Schwefelsäure mit Bariumchlorid nachweist.

**Nachweis des Sulfurylchlorids.** Nach Heumann und Köchling[1]) läßt man gasförmiges Sulfurylchlorid durch ein schwach glühendes Glasrohr streichen, wobei ein Zerfall stattfindet, nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2.$$

Durch Nachweis von Chlor oder von Schwefelsäureanhydrid im Gasgemisch ist es möglich, die Anwesenheit von Sulfurylchlorid festzustellen. Nach den genannten Autoren empfiehlt es sich, das Chlor mit Kaliumjodid nachzuweisen und das Schwefeltrioxyd mit Bleidioxyd, das infolge der Umwandlung in Sulfat weiß wird.

**Nachweis des Dimethylsulfats**[2]). Zum Nachweis dieser Verbindung nimmt man etwa 2 g der Probe und digeriert in einer Schüttelmaschine eine Stunde mit 50 $cm^3$ Wasser. Man unterwirft die Flüssigkeit dann der Destillation; im Destillat sucht man den Methylalkohol und im Rückstand die Schwefelsäure.

**Quantitative Bestimmung.** Die Bestimmung der Schwefelsäurederivate kann, wie beim qualitativen Nachweis, dadurch erfolgen, daß man die zu untersuchenden Verbindungen mit Wasser oder alkalischen Lösungen in der Wärme zerlegt und die Schwefel- oder Salzsäure quantitativ bestimmt.

**Bestimmung der Chlorsulfonsäure**[3]). Man wiegt rund 1 g Chlorsulfonsäure in ein Glaskügelchen genau ein und schmilzt zu. Man bringt sodann das Kügelchen in einen hohen Zylinder, der mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen wird. Der Zylinder hat rund 150 $cm^3$ Inhalt und enthält 100 $cm^3$ Wasser. Man verschließt den Zylinder mit dem Stopfen, zerbricht das Glaskügelchen, indem man heftig schüttelt und läßt stehen, bis der Nebel, der sich zuerst im Zylinder gebildet hat, vollständig verschwunden ist. Dann füllt man den Zylinderinhalt in einen Kolben von 500 $cm^3$ Inhalt um und füllt bis auf das Volumen auf. Man nimmt 200 $cm^3$ der so erhaltenen Flüssigkeit heraus und titriert in ihr mit Methylorange als Indikator mit n/10 Natronlauge die Summe der Schwefel- und Salzsäure. In weiteren

---

[1]) Heumann u. Köchling, Ber. **16**, 602, 1883.
[2]) F. E. Weston, Carbon Compounds 1927, S. 95.
[3]) Private Mitteilung von Dr. Rusberg (von Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden, VII, ausgeb. 1921, S. 877).

200 cm³, die vorher mit reinem Calciumcarbonat im Überschuß versetzt wurden, titriert man die Salzsäure mit n/100 Silbernitratlösung nach Zusatz einiger weniger Tropfen von Kaliumchromat.

**Berechnung.** Es seien *a* g Chlorsulfonsäure eingewogen, *b* cm³ n/10 Natronlauge und *c* cm³ n/10 Silbernitratlösung verwandt worden:

$$\%\ \text{Salzsäure} = \frac{0{,}9118 \cdot c}{a},$$

$$\%\ \text{Schwefelsäure} = \frac{1{,}00075\,(b - c)}{a}.$$

**Bestimmung des Sulfurylchlorids.** Eine einfache Bestimmungsmethode beruht auf dem quantitativen Zerfall der Verbindung in Chlor und Schwefeltrioxyd, wenn man sie durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr streichen läßt (s. S. 178). Bestimmt man mit einer der üblichen Methoden die Menge des Chlors oder des Schwefeltrioxyds, so kann man quantitativ auf die Menge Sulfurylchlorid schließen, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war.

Elftes Kapitel.

# Arsenverbindungen

Gegen Ende des Krieges 1914 bis 1918 wandte sich bei der Suche nach neuen Kampfstoffen die Aufmerksamkeit der Chemiker den Arsenverbindungen zu, welche schon lange durch ihre große Giftigkeit bekannt waren. Von diesen haben jedoch wegen ihrer wenig geeigneten physikalischen Eigenschaften schließlich nur eine kleine Anzahl praktische Verwendung gefunden. So fielen z. B. von vornherein sämtliche anorganischen Verbindungen weg, mit Ausnahme von Arsenwasserstoff, der in der ersten Zeit ausprobiert, dann aber wegen seiner Unbeständigkeit[1]) und hohen Diffusionsgeschwindigkeit[2]) verlassen wurde, und Arsentrichlorid, das nur als Lösungsmittel für andere Kampfstoffe Verwendung fand.

Dagegen fand sich unter den organischen Derivaten eine größere Anzahl von Substanzen, die als Kampfstoffe brauchbar waren. Auf Grund eingehender Untersuchungen ergaben sich sieben Verbindungen als besonders geeignet, die man nach ihrer chemischen Struktur folgenden drei Klassen zuordnen kann:

1. Klasse der aliphatischen Arsine: Methylarsindichlorid, Äthylarsindichlorid, Chlorvinylarsine.

2. Klasse der aromatischen Arsine: Phenylarsindichlorid, Diphenylarsinchlorid, Diphenylarsincyanid.

3. Klasse der heterocyklischen Arsine: Phenarsazinchlorid

Unter diesen Arsenverbindungen haben im Kriege die aromatischen Arsine und besonders das Diphenylarsinchlorid ausgedehnte Verwendung gefunden. Die biologischen Wirkungen dieser Arsine werden im Gegensatz zu allen vorher beschriebenen Substanzen von feinen, in der Luft verteilten festen Teilchen hervorgerufen. Die Arsine bilden in der Luft echte Rauche. Daher rührt auch der Name „giftige Rauche", womit im allgemeinen diese Substanzen bezeichnet werden. Sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Arsine, die im Kriege 1914—1918 verwandt wurden, sind bekannte Verbindungen. Die einzigen neuen Substanzen sind die Chlorvinylarsine und das Phenarsazinchlorid,

---

[1]) Nekrassow, Khimija Otravljajusctscikh Vesctscestv, S. 145. Leningrad 1929.

[2]) Mihai, Antigaz 1931, Heft 7/8.

über deren Brauchbarkeit in der Praxis widersprechende Angaben vorliegen. Die Tatsache, daß während des Krieges nur die obenerwähnten Verbindungen verwendet wurden, besagt nicht, daß sie die Substanzen übertreffen, die in der Folgezeit dargestellt und untersucht worden sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß man im Ernstfalle, wo es sich darum handelt, ein greifbares Ziel schnell zu erreichen, lieber bekannte Substanzen verwenden wird, als beim Beginn eines Krieges erst mit neuen Versuchen zu beginnen.

## A. Aliphatische Arsine

Die Arsine der aliphatischen Reihe sind im allgemeinen flüssige, ölige Substanzen von unangenehmem Geruch. Sie sind mit Wasser mäßig mischbar, werden mehr oder weniger rasch nach folgendem Schema hydrolysiert:

$$R{-}As{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{H}_{H}{>}O = R{-}AsO + 2\,HCl.$$

Diese Substanzen haben als Kampfstoffe trotz ihrer größeren Giftigkeit deshalb eine geringere Bedeutung als die aromatischen Arsine, weil sie keine dispersen Systeme bilden können. Auch die Chlorvinylarsine scheinen trotz ihrer einfachen Herstellung nicht genug zu reizen, um die aromatischen Arsine zu ersetzen. Nach Angaben einiger Forscher[1]) sind die Versuche zur Anwendung dieser Substanzen für militärische Zwecke auch in Amerika eingestellt worden. Von den aliphatischen Arsinen wurde nur das Äthylarsindichlorid häufiger als Kampfstoff verwendet und als geeignete Substanz für den Angriff mit Gaswerfer angesehen. Einige deutsche Autoren[2]) erwähnen Methylarsindichlorid als eine Substanz, die erst nach dem Kriege untersucht worden sei, während sie nach amerikanischen Aufzeichnungen — wenigstens in kleinen Mengen — auch schon gegen Kriegsende auf seiten der Alliierten zum Einsatz gelangte[3]). In der Nachkriegszeit wurden andere ähnlich hergestellte und zusammengesetzte Verbindungen untersucht und dargestellt, so z. B.: Dimethylarsinchlorid (Siedetemperatur 106,5 bis 107° C), Dimethylarsinbromid (Siedetemperatur 128 bis 129° C)[4]), Dimethylarsinfluorid[5]), Methylarsindicyanid (Schmp. 115,5 bis 116,5° C)[6]), Äthylarsindibromid usw. Alle diese Verbindungen sind als Kampfstoffe weniger geeignet als Methylarsindichlorid.

---

[1]) Hanslian, Der chemische Krieg, S. 62. Berlin 1927.
[2]) U. Müller, Die chemische Waffe, S. 111. Berlin 1932.
[3]) Fries, Chemical Warfare, S. 181. New York 1921.
[4]) Steinkopf u. Schwen, Ber. **54**, 1454, 1921.
[5]) Bunsen, Ann. **37**, 38, 1841.
[6]) Gryskiewicz-Trochimowsky, Bull. Soc. Chim. **41**, 1323, 1927.

Es wurden ferner auch homologe Derivate des Methylarsindichlorids, wie n-Butylarsindichlorid dargestellt[1]):

$$C_4H_9AsCl_2.$$

Man erhielt es durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf n-Butylarsinsäure in Gegenwart von Schwefeldioxyd, als eine ölige Flüssigkeit mit dem Sdp. bei 192 bis 194° C. Ferner das Isoamylarsindichlorid[2]):

$$C_5H_{11}AsCl_2,$$

erhalten durch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isoamylarsinsäure, eine Flüssigkeit, die bei 88,5 bis 91,5° C bei 15 mm Hg siedet.

Diese letzte Verbindung soll ein starker Reizstoff sein (Libermann).

## 1. Methylarsindichlorid, $CH_3—A<^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 161)

Methylarsindichlorid wurde im Jahre 1858 von Bayer[3]) auf zwei verschiedene Arten dargestellt:

a) Durch Zerfall des Kakodyltrichlorids bei 40 bis 50° C:

$$Cl_3As(CH_3)_2 \rightarrow CH_3AsCl_2 + CH_3Cl,$$

b) durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Kakodylsäure:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>AsOOH + 3\,HCl = CH_3As<^{Cl}_{Cl} + CH_3Cl + 2\,H_2O.$$

Methylarsindichlorid erhält man auch, wenn man Dimethylarsin mit Chlor behandelt[4]):

$$\frac{CH_3}{CH_3}>A—H + 2\,Cl_2 = CH_3As<^{Cl}_{Cl} + CH_3Cl + HCl,$$

oder auch nach Auger[5]), indem man Methylarsinsäure mit Phosphortrichlorid reagieren läßt, ein Vorgang, der unter Reduktion und Chlorierung verläuft:

$$CH_3—As(=O)(OH)_2 + PCl_3 \rightarrow HPO_3 + CH_3AsCl_2 + HCl.$$

Obwohl Methylarsindichlorid im Laboratorium ziemlich einfach darzustellen ist, versteht man leicht, daß die genannten Methoden sich

---

[1]) Quick-Adams, J. Am. Ch. Soc. **44**, 805, 1922.
[2]) Steinkopf-Mieg, Ber. **53**, 1015, 1920.
[3]) Bayer, Ann. **107**, 269, 1858.
[4]) Dehn-Wilcox, J. Am. Ch. Soc. **35**, 16, 1906.
[5]) Auger, C. R. **142**, 1151, 1906.

wegen der geringen Zugänglichkeit der Ausgangssubstanzen zu einer industriellen Produktion nicht eignen. Der Mangel an einer bequemen oder einfachen Fabrikationsmethode kann als einer der Hauptgründe angesehen werden, weshalb Methylarsindichlorid als Kampfstoff erst gegen Ende des Krieges verwendet wurde, als es den Amerikanern gelang, es in einfacher Weise im großen darzustellen.

Das amerikanische Verfahren[1]) verwendet als Ausgangssubstanz Natriumarsenit und Dimethylsulfat; schematisch verläuft es in folgenden Phasen:

1. Methylierung des Natriumarsenits mit Dimethylsulfat:

$$Na_3AsO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!SO_4 = \begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\!\!>\!SO_4 + CH_3As\begin{matrix} \diagup ONa \\ =O \\ \diagdown ONa \end{matrix},$$

2. Reduktion des Natriumsalzes der Methylarsinsäure mit Schwefeldioxyd:

$$CH_3{-}As\begin{matrix} \diagup ONa \\ =O \\ \diagdown ONa \end{matrix} + SO_2 = Na_2SO_4 + CH_3{-}As{=}O,$$

3. Chlorierung des Methylarsinoxyds mit Chlorwasserstoff:

$$CH_3{-}As{=}O + 2\,HCl = CH_3{-}As{<}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + H_2O.$$

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium stellt man Methylarsindichlorid nach der bereits oben erwähnten Methode her[2]).

In einen Glaskolben mit weitem Hals, der 1 Liter faßt, gibt man 100 g Arsentrioxyd, fügt eine Lösung von 120 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Lösung des Arsentrioxyds auf 80⁰ C. Dann gibt man, ohne zu erwärmen, unter lebhaftem Rühren mit einem mechanischen Rührer nach und nach 64 g Dimethylsulfat zu. Die Reaktion zwischen dem Natriumarsenit und Dimethylsulfat ist stark exotherm, daher muß man die Zufuhr des Dimethylsulfats so regeln, daß die Temperatur nicht über 85⁰ C steigt. Wenn alles Dimethylsulfat zugegeben ist, setzt man auf den Kolben einen Rückflußkühler auf und läßt 2 Stunden lang kochen. Man erhält so das Natriumsalz der Methylarsinsäure. Man läßt erkalten, fügt eine kleine Menge Kaliumjodid hinzu, läßt bis zur Sättigung (etwa 6 Stunden) einen Schwefeldioxydstrom durch die Flüssigkeit perlen und kocht noch einmal 1 Stunde mit dem Rückflußkühler. Während des Kochens scheidet sich auf dem Boden des Kolbens eine ölige Flüssigkeit ab, die aus Methylarsinoxyd besteht. Man trennt die ölige Schicht ab, bringt sie in einen Kolben von rund 500 $cm^3$ und sättigt unter äußerer

---

[1]) Uhlinger u. Cook, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 105, 1919.

[2]) Nenitescu, Antigaz, Heft II, 1929.

Kühlung mit einem Strom von gasförmigem Chlorwasserstoff. Nach vollkommener Sättigung verbindet man das Kölbchen mit einem Liebig-Kühler und destilliert. Anfangs entweicht viel Chlorwasserstoff, dann destilliert eine Mischung von Salzsäure und Methylarsindichlorid über. Die Destillation wird fortgesetzt, bis keine ölige Substanz mehr übergeht. Man bringt das Destillat in einen Scheidetrichter, trennt die ölige Schicht ab und rektifiziert.

**Industrielle Herstellung.** Ein Schema der Anlage zur Herstellung des Methylarsindichlorids nach dem amerikanischen Verfahren zeigt Abb. 14.

Die Reaktion geht in einem doppelwandigen Pfaudler-Kessel mit Dampfheizung *A* vor sich, der ein Fassungsvermögen von 450 Liter hat

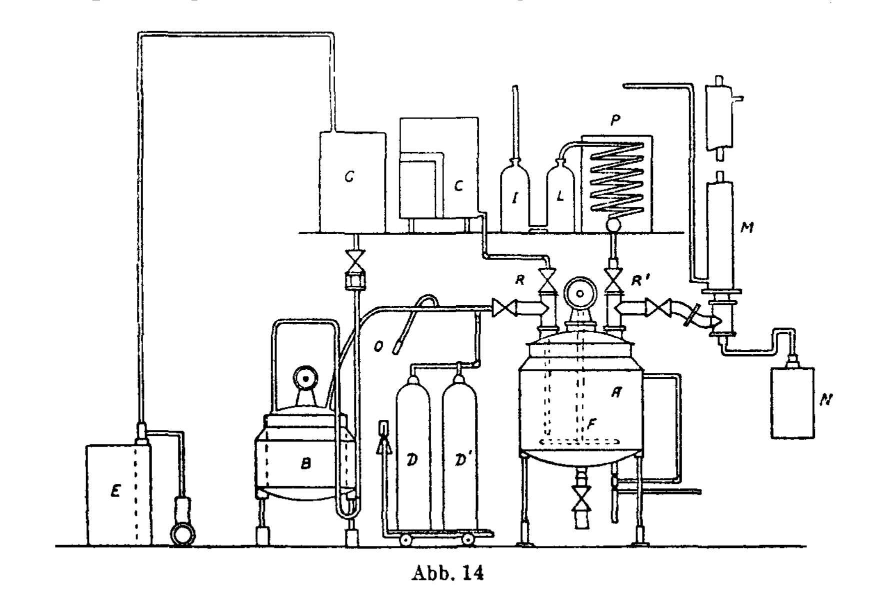



Abb. 14

und mit einem mechanischen Rührwerk versehen ist. Auf dem oberen Teil des Deckels sind zwei Dreiweghähne *R* und $R_1$ angebracht. Der Hahn *R* dient zum Einlassen der reagierenden Substanzen und ist im Innern des Kessels mit einem langen Bleirohr verbunden, das bis zum Boden reicht. Dieser Dreiweghahn verbindet einerseits den Kessel mit dem Aufnahmegefäß *C*, das Natriumarsenit enthält, andererseits denselben Kessel mit den beiden Bomben *D* und *D'*, die Schwefeldioxyd enthalten, oder auch den Kessel mit dem Rohr *O*, durch welches das Dimethylsulfat zugeleitet wird, oder schließlich mit einem anderen Pfaudler-Kessel *B* von 200 Liter Inhalt, in welchem Chlorwasserstoff hergestellt wird. Die Schwefelsäure, die zur Darstellung des Chlorwasserstoffs benötigt wird, befindet sich im Gefäß *G*, in welches sie aus dem Behälter *E* gepumpt wird.

Der Dreiweghahn $R_1$ dient als Auslaß für die Reaktionsprodukte, er verbindet einerseits den Kessel mit dem Kondensator *M*, der mit fließendem Wasser gekühlt wird, und andererseits den Kessel mit dem Rückflußkühler *P*, der aus einer Bleischlange besteht, die in einen mit Wasser und Eis gefüllten Eisenkessel eingebaut ist und mit zwei Flaschen *J* und *L* in Verbindung steht, die die Aufgabe haben, eventuell vorhandene Gasspuren aus der Apparatur entweichen zu lassen.

Man stellt im Gefäß *C* zuerst eine Natriumarsenitlösung her, indem man 42 kg Arsentrioxyd in einer Natronlauge löst, die 64 kg Natriumhydroxyd in 188 kg Wasser enthält. Wenn sich alles gelöst hat, läßt man die Natriumarsenitlösung in den Pfaudler-Kessel *A* fließen und durch das Rohr *O* 64 kg Dimethylsulfat hinzutreten, das dabei auf einer Temperatur von rund 85° C gehalten wird. Die vollständige Umwandlung des Arsenits in Natriummethylarsenit erkennt man am Abfallen der Temperatur. Sobald diese 50 bis 55° C erreicht hat, läßt man aus den Bomben *D* und *D'* einen Strom Schwefeldioxyd fließen, den man bei einer Temperatur von 65° C bis zur vollständigen Sättigung durch das Reaktionsprodukt perlen läßt. Hierbei erhält man die Reduktion zum Methylarsinoxyd. Durch den Hahn *R* läßt man sodann einen Strom gasförmigen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in den Kessel einfließen und destilliert schließlich.

Man sammelt das Destillat in einem Scheidegefäß, trennt die ölige Schicht ab, trocknet über Chlorcalcium und unterwirft sie dann einer fraktionierten Destillation, wobei man auf dem Ölbad erhitzt. Zwischen 129 und 130° C geht das Methylarsindichlorid über. Ausbeute 50%.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Methylarsindichlorid ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und stechend riecht. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck bei 132 bis 133° C, und unter einem Druck von 50 mm bei 55° C. Das spez. Gew. bei 20° C ist 1,838. Die Dampfdichte 5,5. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,001 02. Der Dampfdruck des Methylarsindichlorids bei einer Temperatur *t* berechnet sich nach der Formel (siehe S. 7):

$$\log p = 8{,}6944 - \frac{2281{,}7}{273 + t}.$$

Die Dampfdruckwerte bei einigen Temperaturen sind[1]):

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| − 15 | 0,67 | 25 | 10,83 |
| 0 | 2,17 | 35 | 19,33 |
| 15 | 5,94 | | |

[1]) Baxter u. Bezzenberger, J. Am. Ch. Soc. **42**, 1386, 1920.

Die Flüchtigkeit des Methylarsindichlorids beträgt bei 20° C 74440 mg pro $m^3$.

Diese Substanz ist in Wasser wenig löslich (1 g in 1000 $cm^3$ Wasser) und wird rasch hydrolysiert nach der Gleichung[1]):

$$CH_3—As—Cl_2 + H_2O = CH_3—AsO + HCl.$$

Sie ist jedoch leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln[2]).

Mit alkalischen Lösungen in Reaktion gebracht, zerfällt Methylarsindichlorid quantitativ nach der Gleichung:

$$CH_3—As—Cl_2 + 2\,NaOH = CH_3AsO + 2\,NaCl + H_2O,$$

d. h. es wird wie im Fall der Hydrolyse mit Wasser Methylarsinoxyd gebildet. Dies Oxyd besteht aus farblosen Kristallen, die nach „Assafoetida“ riechen und bei 95° C schmelzen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, und leicht flüchtig mit Wasserdampf[3]).

Auf —10° C abgekühltes Methylarsindichlorid absorbiert lebhaft Chlor, wobei sich große Kristalle von Methylarsintetrachlorid bilden, die bei 0° C in Methylchlorid und Arsintrichlorid zerfallen[4]):

$$CH_3As—Cl_2 + Cl_2 = CH_3As—Cl_4 = CH_3Cl + AsCl_3.$$

Außerdem reagiert es mit Bromwasser unter Bildung von Methylarsinsäure:

$$CH_3As—Cl_2 + H_2O = CH_3AsO + 2\,HCl,$$

$$CH_3AsO + 2\,H_2O + Br_2 = CH_3AsO—(OH)_2 + 2\,HBr.$$

Methylarsindichlorid verwandelt sich wie jedes halogenierte Arsin durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak quantitativ in Methylarsinimid von der Formel[5]):

$$CH_3As{=}NH.$$

In wasserfreier ätherischer Lösung reagiert Methylarsindichlorid nicht mit Magnesium, während in Gegenwart von Wasser die Reaktion heftig ist und zur Bildung von Methylarsin, Wasserstoff, Methan und eines Niederschlages von $(CH_3As)_x$ führt. Auf ähnliche Weise reagiert es mit Zink[6]). Mit Schwefelwasserstoff bildet es Methylarsinmonosulfid (Bayer), nach der Gleichung:

$$CH_3AsCl_2 + H_2S = CH_3AsS + 2\,HCl.$$

---

[1]) Adams, Private Mitteilung: Raiziss, Organic Arsenical Compounds, S. 41. New York 1923.

[2]) Fries, Chemical Warfare, S. 182. New York 1921.

[3]) Raiziss u. Gavron, l. c.

[4]) Bayer, Ann. **107**, 281, 1858.

[5]) Ipatief u. Coll. Ber. **62**, 598, 1929.

[6]) Zappi, Bull. Soc. Chim. **23**, 322, 1918.

Diese Schwefelverbindung ist in Form von Nadeln oder kleinen Prismen mit einem Schmp. von 110° C beständig. Auf der Bildung dieser Schwefelverbindung[1]) beruht eine Nachweisreaktion primärer Arsine (siehe S. 233).

Eine wässerige Lösung von Methylarsindichlorid reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung (Nametkin).

In trockenem Zustand greift Methylarsindichlorid Eisen und Zink nicht an.

Die unterste Grenze der Reizwirkung ist 2 mg pro m³ Luft (Müller). Die Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute lang ertragen kann, ist 25 mg pro m³ Luft (Lustig).

Tödlichkeitszahl 3000 (Müller).

Die Substanz wirkt auch blasenziehend (ätzend) auf die Haut.

## 2. Äthylarsindichlorid, $C_2H_5As<^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 175)

Nach Norris[2]) soll auf deutscher Seite statt Methylarsindichlorid Äthylarsindichlorid angewandt worden sein, da der letzteren Substanz stärkere Wirkung als Kampfstoff zugeschrieben wurde.

Diese Substanz wurde von La Coste[3]) im Jahre 1881 dargestellt, wobei er Arsentrichlorid auf Diäthylquecksilber wirken ließ:

$$2\,AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = 2\,C_2H_5As<^{Cl}_{Cl} + HgCl_2.$$

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium kann man Äthylarsindichlorid durch Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumarsenit nach einer Methode erhalten, welche der vorher für die Darstellung von Methylarsindichlorid[4]) beschriebenen ähnelt. Ein Gefäß *A* mit weitem Hals (siehe Abb. 15) von rund 2 Liter Inhalt wird mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen versehen. Durch die eine Bohrung führt ein mechanischer Rührer *B* mit Quecksilberdichtung, durch die andere ein Kühler *C*. In das Gefäß gibt man 50 g Arsentrioxyd, welches in einer Natronlauge gelöst ist, die 60 g Natriumhydroxyd in 500 cm³ Wasser enthält. Man fügt 100 g Äthyljodid zu, setzt den Rührer in Bewegung, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, wobei man die Badflüssigkeit allmählich zum Sieden bringt. Dann bringt man die Lösung in einen Destillierkolben und destilliert unter Erwärmen auf einem Salzwasserbad den Äther, den Alkohol und den Überschuß an Äthyljodid ab. Nach dem Erkalten neutralisiert man den Rückstand vorsichtig mit Schwefelsäure (Dichte 1,84), fügt 90 g Dimethylsulfat zu und destilliert von neuem das

---

[1]) S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.

[2]) Norris, l. c.

[3]) La Coste, Ann. **208**, 33, 1881.

[4]) Nekrassow, l. c.

gebildete Methyljodid auf dem Wasserbad ab[1]). Hierauf gibt man 500 cm³ konzentrierte Salzsäure (Dichte 1,19) hinzu und filtriert rasch durch ein Faltenfilter. Durch das Filtrat läßt man einen kräftigen Strom von Schwefeldioxyd perlen. Die zuerst gefärbte Lösung wird nahezu farblos und auf dem Boden des Kolbens scheidet sich eine ölige Schicht ab. Man trennt diese Schicht mit einem Scheidetrichter ab, trocknet über Chlorcalcium und destilliert im Vakuum.

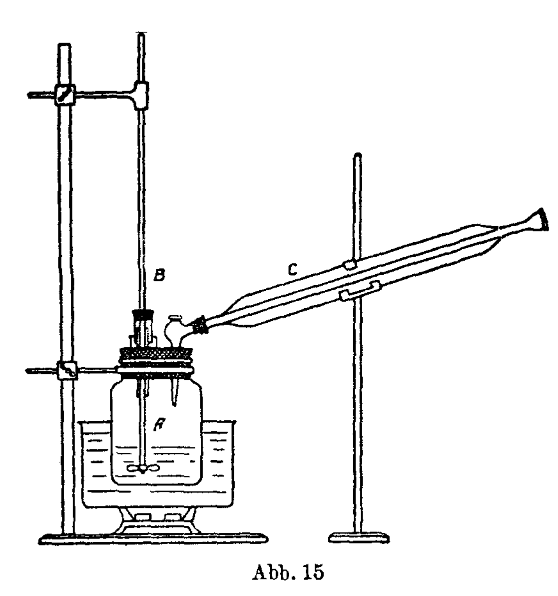


Abb. 15

75 bis 80% der theoretischen Ausbeute.

**Industrielle Herstellung. Amerikanische Methode.** Zur industriellen Herstellung von Äthylarsindichlorid verwandte man in Amerika ein Verfahren, das der oben beschriebenen zur Herstellung von Methylarsindichlorid ähnlich ist. Es bestand hauptsächlich darin, daß man Natriumarsenit mit Diäthyl- statt Dimethylsulfat behandelte, das erhaltene Produkt mit Schwefeldioxyd reduzierte und dann mit Chlorwasserstoff chlorierte.

**Deutsche Methode.** Die während des Krieges 1914—1918 angewandte Methode zur Herstellung dieses Kampfstoffes unterscheidet sich von der amerikanischen nur durch die Tatsache, daß man Äthylchlorid statt Dimethylsulfat benutzte. Die wichtigsten Phasen der Darstellung sind:

1. Herstellung des Natriumsalzes der Äthylarsinsäure:

$$Na_3AsO_3 + C_2H_5Cl = NaCl + C_2H_5{-}As\begin{matrix}\diagup ONa \\ = O \\ \diagdown ONa\end{matrix}\ .$$

[1]) Da die Bildung der Äthylarsinsäure und die hierauf folgende Chlorierung des Äthylarsinoxyds in der umgebenden Säure, Jodwasserstoff, stattfindet, die in großer Menge zugegen ist, könnte sich Äthylarsindijodid bilden. Um die Bildung dieser Verbindung zu vermeiden, entfernt man das bei der Reaktion gebildete Jod mittels Dimethylsulfat in Form von Jodmethyl, indem man die von Weinland entdeckte Reaktion benutzt (Ber. **38**, 2327, 1905):

$$NaJ + SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} = CH_3J + SO_2{<}^{OCH_3}_{ONa}.$$

2. Bildung der Äthylarsinsäure:

$$C_2H_5As\begin{matrix} \diagup ONa \\ =O \\ \diagdown ONa \end{matrix} + 2\,HCl = 2\,NaCl + C_2H_5{-}As\begin{matrix} \diagup OH \\ =O \\ \diagdown OH \end{matrix}.$$

3. Reduktion zum Äthylarsinoxyd:

$$C_2H_5{-}As\begin{matrix} \diagup OH \\ =O \\ \diagdown OH \end{matrix} + SO_2 = C_2H_5AsO + H_2SO_4.$$

4. Chlorierung des Äthylarsinoxyds:

$$C_2H_5{-}As\begin{matrix} \diagup OH \\ =O \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2\,HCl = H_2O + C_2H_5As\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

**Gang der Darstellung.** In einen Autoklaven von 300 Liter Fassungsvermögen bringt man zuerst eine Natriumarsenitlösung, die man erhält, indem man 100 Teile Arsentrioxyd in 300 Teilen einer 55%igen Natronlauge zusammengibt. Dann fügt man drei- oder viermal im Abstand von je 1 Stunde das Äthylchlorid im Verhältnis von 150 Teilen auf 100 Teile Arsentrioxyd hinzu. Die Reaktion zwischen Äthylchlorid und Natriumarsenit, die rund 12 Stunden dauert, geht bei einer Temperatur von 90 bis 95° C und bei einem Druck von 10 bis 15 Atm. vor sich. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den durch die Hydrolyse des Äthylchlorids gebildeten Alkohol und den Überschuß an Äthylchlorid ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, bringt ihn in einen bereitgestellten Kessel, neutralisiert mit Salzsäure und reduziert mit Schwefeldioxyd, indem man die Mischung auf 70° hält. Es scheidet sich ein schweres Öl ab, das rund 93% Äthylarsinoxyd enthält. Um es in Äthylarsindichlorid zu verwandeln, bringt man es in einen mit Blei ausgekleideten Eisenkessel, und läßt bis zur vollständigen Sättigung gasförmigen Chlorwasserstoff durchperlen. Dabei hält man die Innentemperatur auf 95° C. Die Reaktion dauert rund 2 Tage. Das erhaltene Produkt wird dann im Vakuum erwärmt, bis es anfängt, in öligen Tropfen zu destillieren. Nach einer deutschen Mitteilung ist es auf diesem Wege möglich, eine größere Ausbeute an Äthylarsindichlorid zu erzielen als nach dem amerikanischen Verfahren.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Äthylarsindichlorid ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft und am Licht rasch gelblich färbt. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 156° C, bei 11 mm Druck destilliert sie unzersetzt bei 43,5° C. Das spez. Gew. ist bei 14° C 1,742.

Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,0011. Die Dampfdichte ist 6 (Luft = 1).

In reinem Zustande hat es einen nicht unangenehmen Geruch, der auch noch bei einer Konzentration von 0,5 $mm^3$ pro $m^3$ Luft wahrzunehmen ist.

Die Flüchtigkeit des Äthylarsindichlorids ist kleiner als die des Methylarsindichlorids (Herbst):

| Temperatur °C | Flüchtigkeit mg pro $m^3$ |
|---|---|
| 0 | 6 510 |
| 20 | 20 000 |
| 25 | 27 200 |

Der Dampfdruck bei 21,5° C beträgt 2,29 mm Hg.

Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Cyclohexan und auch etwas in Wasser (1 g in 1000 $cm^3$ Wasser)[1]). Die wässerige Lösung absorbiert Sauerstoff aus der Luft, während das reine Produkt das Phänomen der Autoxydation nicht oder nur in ganz beschränktem Ausmaß zeigt.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften verhält sich das Äthylarsindichlorid wie das Methylarsindichlorid.

Mit Wasser behandelt hydrolysiert es nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5AsCl_2 + H_2O = C_2H_5AsO + 2\,HCl.$$

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist der des Methylarsindichlorids angenähert gleich. Das Äthylenarsinoxyd, das sich bildet, ist ein farbloses Öl von einem ekelerregenden Knoblauchgeruch. Das Oxyd schädigt die Haut nicht. An Luft verändert es sich rasch und scheidet farblose Kristalle ab. Das spez. Gew. bei 12° C ist 1,802. Es siedet bei 158° C bei einem Druck von 10 mm Hg[2]).

Äthylarsindichlorid wird von festem oder in Wasser gelöstem Chlorcalcium rasch zerlegt[3]).

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Äthylarsindichlorid in wässeriger oder alkoholischer Lösung bildet sich ein weißer Niederschlag von Äthylarsinsulfid[4]) nach der Gleichung:

$$C_2H_5AsCl_2 + H_2S = C_2H_5AsS + 2\,HCl.$$

Diese Reaktion kann zum Nachweis kleiner Mengen (0,02 bis 0,05 mg) von Äthylarsindichlorid dienen (siehe S. 233).

In trockenem Zustande greift es Eisen unterhalb 50° C nicht an. Jedoch zerfrißt es Messing rasch.

---

[1]) S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.
[2]) W. Steinkopf u. W. Mieg, Ber. **53**, 1013, 1920.
[3]) Büscher, Giftgas! Und wir? Hamburg 1932.
[4]) S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.

Im Kriege 1914—1918 wurde es allein oder in Mischung mit anderen Kampfstoffen auf deutscher Seite eingesetzt. Häufig verwendet wurden folgende zwei Mischungen:

a) Dichlordimethyläther 18%, Äthylarsindichlorid 37%, Äthylarsindibromid 45%;

b) Dichlordimethyläther 20%, Äthylarsindichlorid 80%.

Die geringste Konzentration, die fähig ist, eine Reizwirkung hervorzurufen, ist nach Lindemann 1,5 mg pro $m^3$ Luft. Die Unerträglichkeitsgrenze, das bedeutet die kleinste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute lang ertragen kann, ist 5 bis 10 mg pro $m^3$ (Lustig).

Die Substanz greift flüssig die Haut an, während sie dies in Dampfform nicht tut. Tödlichkeitsprodukt 3000 (Müller).

### 3. Chlorvinylarsine (Lewisit)

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Acetylen auf Arsentrichlorid, die nach Lewis in Amerika Ende des Jahres 1904 (Griffin) begannen, wurden während des letzten Krieges nahezu gleichzeitig sowohl von seiten deutscher[1]) als auch amerikanischer[2]) und englischer[3]) Chemiker wieder aufgenommen.

Diese Untersuchungen ergaben, daß Arsentrichlorid allein nicht mit Acetylen reagiert, es sei denn, daß man es zum Sieden erhitzt. Dagegen absorbiert es mit Aluminiumchlorid gemischt eine beträchtliche Menge Acetylen unter Abgabe großer Wärmemengen. Es bildet sich ein braunes Öl, das aus einer Mischung der drei folgenden Komponenten besteht:

$$Al\begin{cases} CHCl—CHCl—AsCl_2 \\ CHCl—CHCl—AsCl_2 \\ CHCl—CHCl—AsCl_2 \end{cases}; \qquad Al\begin{cases} CHCl—CHCl—AsCl_2 \\ CHCl—CHCl \\ CHCl—CHCl \end{cases}\!\!>AsCl\ ;$$

$$Al\begin{cases} CHCl—CHCl \\ CHCl—CHCl \\ CHCl—CHCl \end{cases}\!\!>As,$$

die leicht hydrolysieren und dabei in die folgenden Substanzen übergehen:

$$Cl—CH{=}CH—AsCl_2 \qquad (Cl—CH{=}CH)_2AsCl$$

Chlorvinylarsindichlorid, Dichlordivinylarsinchlorid,

$$(Cl—CH{=}CH)_3As$$

Trichlortrivinylarsin.

---

[1]) Dafert, Monatsh. f. Ch. **40**, 313, 1919; Wieland, Ann. **431**, 30, 1923.

[2]) Lewis u. Perkins, J. Ind. Eng. Ch. **15**, 290, 1923.

[3]) Green, J. Ch. Soc. **119**, 448, 1921; Mann u. Pope, J. Ch. Soc. **121**, 1754, 1922.

In dem so erhaltenen Gemisch der drei Chlorvinylarsine herrscht immer Trichlortrivinylarsin vor, das wegen seiner weniger ausgeprägten Giftigkeit für den Gebrauch im Kriege ohne Interesse ist. Größere Bedeutung als Kampfstoff kommt jedoch dem Chlorvinylarsindichlorid zu, das außer einer Reizwirkung auf die Atemwege auch eine dem Dichlordiäthylsulfid (Yperite) ähnliche ätzende Wirkung ausübt. Die Ähnlichkeit der biologischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen wird von einigen Autoren der Gegenwart folgender Gruppen zugeschrieben:

$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-},$$
$$Cl{-}CH{=}CH{-}.$$

Neuerdings sind für eine eventuelle Verwendung als Kampfstoffe verschiedene andere den Chlorvinylarsinen in Konstitution und Darstellung ähnliche Verbindungen dargestellt und untersucht worden. So z. B. wurde: $\beta$-Bromvinylarsindibromid (Siedetemperatur bei 16 mm Hg 140 bis 143° C), dargestellt von Lewis und Stiegler[1]) durch Einwirkung von Acetylen auf Arsentribromid, das mit Aluminiumchlorid gemischt war:

$$CH{\equiv}CH + AsBr_3 = Br{-}CH{=}CH{-}As{<}^{Br}_{Br},$$

das $\beta$-Chlorstyrolarsindichlorid (Siedetemperatur 108 bis 110° C bei 12 mm Hg) erhalten von Hunt und Turner[2]) durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Styrol:

$$C_6H_5{-}\underset{\diagdown Cl}{C}{=}CH{-}As{<}^{Cl}_{Cl},$$

und das Phenyl-$\beta$-Chlorvinylarsinchlorid (Siedetemperatur 140 bis 150° C bei 10 mm Hg) erhalten durch Reaktion von Acetylen mit Phenylarsindichlorid:

$$Cl{-}CH{=}CH{-}As{<}^{Cl}_{C_6H_5},$$

ferner einige Verbindungen, die durch Einwirkung von Äthylen statt Acetylen auf Arsentrichlorid erhalten wurden; wie z. B. $\beta$-Chloräthylarsindichlorid[3]) von der Formel

$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}As{<}^{Cl}_{Cl},$$

eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt bei 93 bis 94° C bei 16 mm Hg.

---

[1]) Lewis u. Stiegler, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2546, 1925.
[2]) A. Hunt u. E. Turner, J. Ch. Soc. **127**, 996, 1925.
[3]) Renshaw u. Ware, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2991, 1925; Scherlin-Epstein, Ber. **61**, 1821, 1928; Nekrassow, Ber. **61**, 1816, 1928.

Alle diese den Chlorvinylarsinen ähnlichen Derivate sind ölige Substanzen von leicht gelblicher Farbe, stark ausgeprägtem Geruch und noch nicht ganz erforschten Kampfstoffeigenschaften.

**Darstellung der Chlorvinylarsine.** Die Mischung der drei Chlorvinylarsine erhält man, wie oben erwähnt, durch Reaktion von Acetylen mit Arsentrichlorid.

**Darstellung im Laboratorium.** Im Laboratorium erfolgt die Darstellung der Chlorvinylarsine durch Kondensation von Arsentrichlorid mit Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Abb. 16 zeigt den Aufbau der Apparatur. In das Gefäß *A* gibt man 45 g Arsentrichlorid und 15 g wasserfreies Aluminiumchlorid. Man läßt unter Rühren und Kühlen mit Wasser in die Mischung 6 bis 8 Liter Acetylen zuströmen,

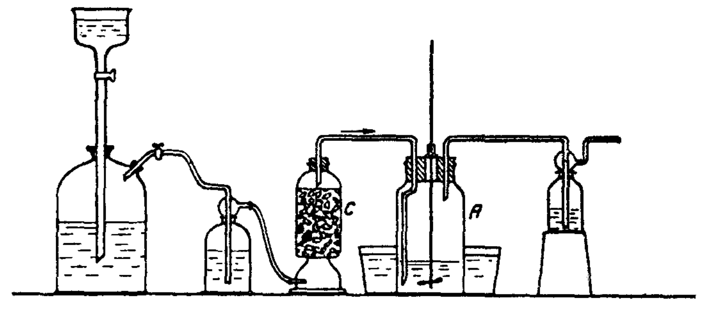


Abb. 16

das vorher in einer Waschflasche mit Schwefelsäure und in einem Chlorcalciumturm *C* getrocknet wird. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Man muß kühlen, um die Innentemperatur der Reaktionsmischung auf 30 bis 35° C zu halten. Wenn man alles Acetylen zugegeben hat, gießt man das Reaktionsprodukt langsam in 200 cm$^3$ Salzsäure, die auf 0° C abgekühlt ist. Es bildet sich eine ölige Schicht, die man abscheidet und einer fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck (20 bis 30 mm) unterwirft. Zuerst destilliert man das Arsentrichlorid, das an der Reaktion nicht teilgenommen hat, und dann in den folgenden Fraktionen die Chlorvinylarsine:

1. Fraktion zwischen 90 und 105° C besteht aus Chlorvinylarsindichlorid;
2. Fraktion zwischen 125 und 140° C besteht aus Dichlordivinylarsinchlorid;
3. Fraktion zwischen 145 und 160° C besteht aus Trichlortrivinylarsin.

**Darstellung von Chlorvinylarsindichlorid und Dichlordivinylarsinchlorid aus Trichlortrivinylarsin**[1]. In ein dickwandiges Glasrohr werden 80 g Trichlortrivinylarsin und 66,2 g Arsentrichlorid gegeben und das Rohr in der Flamme zugeschmolzen. Dieses Rohr wird dann in ein weiteres mit Asbest ausgekleidetes Stahlrohr getan und das Ganze während 4 Stunden auf 220 bis 250° C erwärmt.

Dann läßt man das Glasrohr erkalten, öffnet an einem Ende und unterwirft die so erhaltene ölige Substanz einer fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck. Auf diese Art erhält man:

56 g Chlorvinylarsindichlorid,
80 g Dichlordivinylarsinchlorid.

**Industrielle Herstellung.** Der in Amerika zur Darstellung der Chlorvinylarsine angewandte Prozeß läßt sich schematisch in folgender Weise angeben[2]:

In einen mit Emaille ausgekleideten Autoklaven mit rund 10 Liter Inhalt bringt man 6,3 kg Arsentrichlorid und 1,16 kg Aluminiumchlorid und läßt dann, während man die Mischung dauernd in Bewegung hält, einen Acetylenstrom durchströmen, der mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet ist. Die Acetylenmenge wird mit einer Gasuhr gemessen und muß im Verhältnis von 1 Molekül Acetylen zu 1 Molekül Arsentrichlorid stehen. Im Verlauf der Reaktion steigt die Temperatur langsam von anfänglich 25 bis 30° C auf 40 bis 45° C. Auf jeden Fall muß man vermeiden, daß sie über 60° C steigt. Nach Absorption des Acetylens (etwa 2 Stunden) scheidet man das erhaltene Produkt ab, wäscht es zuerst mit 20%iger Salzsäure aus, welche das Aluminiumchlorid entfernt, und unterwirft dann das Produkt der Destillation. Dieser Arbeitsgang vollzieht sich in besonderen gußeisernen Kesseln von 5 Liter Inhalt. Man unterwirft das Destillat einer weiteren fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck und fängt die drei Chlorvinylarsine getrennt auf.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Die drei Chlorvinylarsine sind bei gewöhnlicher Temperatur, wenn rein, farblose und stabile Flüssigkeiten. In Gegenwart einer kleinen Menge von Arsentrichlorid nehmen sie jedoch mit der Zeit eine von violett bis braun variierende Farbe an. Die Geschwindigkeit dieser Veränderung, abgesehen vom Farbton, scheint von der Menge des vorhandenen Arsentrichlorids abzuhängen. Sie haben hochliegende Siedepunkte (190 bis 260° C); bei gewöhnlichem Druck erwärmt, zerfallen sie leicht. So ver-

---

[1]) Green u. Price, J. Ch. Soc. **119**, 448, 1921.

[2]) Eine ausführlichere Notiz über die besten Reaktionsbedingungen findet man in J. Ind. Eng. Ch. **15**, 290, 1923.

wandelt sich Chlorvinylarsindichlorid in Dichlordivinylarsinchlorid und Arsentrichlorid: das Dichlordivinylarsinchlorid in Chlorvinylarsindichlorid und Acetylen usw. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß ein Gleichgewicht zwischen den drei Chlorvinylarsinen und ihren Ausgangssubstanzen Acetylen und Arsentrichlorid bestehen muß. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, daß es nicht möglich ist, bei der Reaktion von Arsentrichlorid mit Acetylen eine dieser Verbindungen getrennt darzustellen.

Sie sind löslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren. Alle — ausgenommen das Trichlortrivinylarsin, das in Alkohol unlöslich ist — lösen sich leicht in Alkohol, Benzin, Olivenöl, Petroleum und anderen organischen Lösungsmitteln. Chemisch sind diese Verbindungen nicht gesättigt und sehr wenig stabil. Nach Conant[1]) besitzen alle ein aktives Chloratom an einem Kohlenstoffatom der Vinylgruppe in einer dem Arsenatom nicht benachbarten Stellung, woher auch die Bezeichnung rührt:

$\beta$-Chlorvinyl-arsin-dichlorid,
$\beta, \beta'$-Dichlordivinyl-arsin-chlorid,
$\beta, \beta', \beta''$-Trichlortrivinyl-arsin.

*a) $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid*, $Cl{-}CH{=}CH{-}As{<}^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 207,3)

$\beta$-Chlorvinylarsindichlorid ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 190° C siedet. Im Vakuum destilliert sie jedoch unzersetzt: bei 12,5 mm Druck siedet sie bei 76 bis 77° C. Sie wird bei — 18,2° C fest (Libermann).

Das spez. Gew. und das entsprechende spez. Vol. ist in der folgenden Tabelle angegeben:

| Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. | Temperatur °C | Spez. Gew. | Spez. Vol. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,9200 | 0,5232 | 30 | 1,8682 | 0,5352 |
| 10 | 1,9027 | 0,5255 | 40 | 1,8513 | 0,5401 |
| 15 | 1,8940 | 0,5279 | 50 | 1,8338 | 0,5453 |
| 20 | 1,8855 | 0,5302 | 60 | 1,8164 | 0,5505 |
| 25 | 1,8768 | 0,5328 | | | |

Der Dampfdruck des $\beta$-Chlorvinylarsindichlorids kann für eine gegebene Temperatur $t$ mittels der Formel berechnet werden (siehe S. 7):

$$\log p = 9{,}123 - \frac{2781{,}69}{273 + t}.$$

[1]) Chemical Warfare Comunications; Offense Research Section; U. S. Chem. Warfare Service (siehe J. Ind. Eng. Ch. **15**, 290, 1923).

Die folgende Tabelle gibt die Dampfdruckwerte bei verschiedener Temperatur:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,087 | 50 | 2,679 |
| 10 | 0,196 | 75 | 9,66 |
| 20 | 0,394 | 100 | 32,50 |
| 30 | 0,769 | 150 | 175,0 |
| 40 | 1,467 | 175 | 487,6 |

Die Werte für die Flüchtigkeit von $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid sind dann folgende:

bei 0° C. . . . . . . . . . . 1000 mg/m³
„ 20° C. . . . . . . . . . . 2300 „
„ 40° C. . . . . . . . . . . 15600 „

Die Verdampfungswärme ist 57,9 cal. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 50° C beträgt 0,00094. Die Dampfdichte 7,2.

Es ist leicht löslich in Benzol, absolutem Alkohol, Olivenöl, Petroleum und anderen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser (rund 0,5 g in 1000 cm³)[1]).

**Verhalten gegen chemische Reagenzien.** Es hat den Charakter eines ungesättigten Moleküls. Infolge der Gegenwart der beiden Chloratome am Arsen zeigt diese Verbindung große Reaktionsneigung mit verschiedenen Substanzen. So z. B.:

**Mit Wasser.** $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid hydrolysiert in Berührung mit Wasser und feuchter Luft[2]) auch bei gewöhnlicher Temperatur rasch nach der Gleichung:

$$Cl{-}CH{=}CH{-}As{<}^{Cl}_{Cl} + {}^{H}_{H}{>}O = 2\,HCl + Cl{-}CH{=}CH{-}As{-}O.$$

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wächst merklich mit wachsender Temperatur. Das sich bildende Chlorvinylarsinoxyd ist ein weißes, kristallines Pulver, das in Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist, mit einem Schmp. von 143° C. Dieses Oxyd bildet sich auch, wenn man $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid in der Kälte mit wässerigem Ammoniak behandelt. Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$Cl{-}CH{=}CH{-}As{-}Cl_2 + NH_4OH$$
$$= Cl{-}CH{=}CH{-}AsO + NH_4Cl + HCl.$$

[1]) S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.
[2]) Lewis u. Perkins, J. Ind. Eng. Ch. **15**, 290, 1923.

**Mit Alkalien.** Die Alkalien bewirken einen vollkommenen Zerfall des Moleküls. Green und Price[1]) zeigten, daß Chlorvinylarsindichlorid mit wässeriger Natriumcarbonatlösung oder Natronlauge auch in der Kälte sehr rasch zerfällt. Es bildet sich jedoch nicht das Chlorvinylarsinoxyd, sondern arsenige Säure und Acetylen, nach der Gleichung:

$$Cl—CH{=}CH—As{<}^{Cl}_{Cl} + 6NaOH$$

$$= Na_3AsO_3 + 3NaCl + C_2H_2 + 3H_2O.$$

Wenn man 15%ige Natronlauge verwendet und bei einer Temperatur unterhalb 37° C arbeitet, verläuft dieser Zerfall mit β-Chlorvinylarsindichlorid quantitativ. Dieses Verhalten kann man zur Bestimmung von β-Chlorvinylarsindichlorid in Gegenwart von Dichlordivinylarsinchlorid und Trichlortrivinylarsin benutzen (Lewis).

**Mit Halogenen**[2]). Die Halogene reagieren leicht mit Chlorvinylarsindichlorid; so beobachtet man z. B., wenn man eine verdünnte Lösung von Brom und Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung von β-Chlorvinylarsindichlorid im selben Lösungsmittel hinzugibt, daß die Farbe der Bromlösung nach und nach verschwindet, während sich in Form von kleinen Schüppchen eine Bromverbindung abscheidet, die bei 122° C schmilzt, deren Auftreten Green und Price als Nachweis für Chlorvinylarsindichlorid benutzen.

**Mit Salpetersäure**[3]). β-Chlorvinylarsindichlorid wird mit Salpetersäure zu β-Chlorvinylarsinsäure von der Formel oxydiert:

$$Cl—CH{=}CH—As\begin{matrix}\diagup OH\\ {=}O\\ \diagdown OH\end{matrix}\;.$$

Wenn man konzentrierte Salpetersäure verwendet, verläuft diese Reaktion rasch, und man muß die Reaktionsmischung kühlen; verwendet man jedoch verdünnte Salpetersäure, so kann man erwärmen. Mit der Zeit scheidet sich eine farblose kristalline Masse ab, bestehend aus β-Chlorvinylarsinsäure, die durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden kann. Sie besteht aus Nadeln, die bei 130° C schmelzen, und ist in Wasser und Alkohol löslich.

---

[1]) Green u. Price, J. Ch. Soc. **119**, 448, 1921.
[2]) Green u. Price, l. c.
[3]) Mann u. Pope, ebenda **121**, 1754, 1922.

Diese Säure zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge in Acetylen, Arsensäure und Salzsäure nach der Gleichung:

$$Cl-CH=CH-As\begin{matrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 3NaOH$$

$$= Na_3AsO_4 + C_2H_2 + HCl + 2H_2O.$$

Wenn man sie jedoch im Vakuum auf 110 bis 115° C erwärmt, verliert sie ein Molekül Wasser und bildet das entsprechende Anhydrid von der Formel:

$$Cl-CH=CH-As\lesseqgtr^{O}_{O}\cdot$$

Das Anhydrid ist ein weißes hygroskopisches Pulver, das bei 242° C rasch zerfällt.

**Mit Wasserstoffsuperoxyd**[1]. Chlorvinylarsinchlorid reagiert mit Wasserstoffsuperoxyd ähnlich wie mit Salpetersäure unter Bildung von Chlorvinylarsinsäure. Die Reaktion ist folgende:

$$Cl-CH=CH-AsCl_2 + 2H_2O_2$$

$$= Cl-CH=CH-As\begin{matrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2HCl + O.$$

**Mit Kaliumjodid.** Kaliumjodid reagiert mit $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid unter Wärmeentwicklung und Bildung von $\beta$-Chlorvinylarsindijodid von der Formel:

$$Cl-CH=CH-As<^{J}_{J}\cdot$$

Das Derivat besteht aus gelblichbraunen Kristallen, Schmp. 37,5 bis 38,5° C. Es ist wenig löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Benzol[2].

**Mit Schwefelwasserstoff.** Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid in alkoholischer Lösung erhält man die entsprechende Schwefelverbindung von der Formel:

$$Cl-CH=CH-As=S.$$

Diese Verbindung ist in reinem Zustande eine plastische Masse, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Schwefelkohlenstoff, unlöslich ist. Sie übt auf den Organismus eine heftige Reiz-

---

[1]) Wieland, Ann. **431**, 38, 1923.

[2]) W. Lewis u. H. Stiegler, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2551, 1925.

wirkung aus[1]). Auf der Bildung dieser Schwefelverbindung[2]) beruht eine Nachweisreaktion des Chlorvinylarsindichlorids (siehe S. 233).

**Mit Diphenylamin.** β-Chlorvinylarsindichlorid reagiert mit Diphenylamin unter Bildung von Chlorvinylphenarsazin von der Formel:

$$Cl{-}CH{=}CH{-}As{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}HN.$$

Diese Verbindung ist löslich in Xylol, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Der Schmp. ist 186 bis 187° C. Sie reizt die Augen (Lewis und Stiegler).

Reines β-Chlorvinylarsindichlorid ist, in einem Glasgefäß aufbewahrt, besonders bei Abwesenheit von Licht bei gewöhnlicher Temperatur beständig; während es sich besonders in Gegenwart von Eisen langsam in Dichlordivinylarsinchlorid und Trichlortrivinylarsin verwandelt. Es greift Stahl nicht merklich an: in den Geschossen ruft es nur ein schwaches und oberflächliches Verrosten der Metallwände hervor. Jedoch greift es, wenn auch schwach, Blei an, wobei es teilweise zerfällt.

β-Chlorvinylarsindichlorid reizt Augen und Nase und verursacht schmerzhaftes Niesen. Die tödliche Konzentration ist nach Vedder 0,048 mg/Liter Luft innerhalb 30 Minuten. Bemerkenswert sind auch die Hautschädigungen, die diese Verbindung nach einer gewissen Einwirkungsdauer hervorruft[3]). Tödlichkeitsprodukt ist 1500 (Müller).

*b) β, β'-Dichlordivinylarsinchlorid.* $\begin{matrix}Cl{-}CH{=}CH\\Cl{-}CH{=}CH\end{matrix}{>}AsCl$ (Mol.-Gew. = 233,3)

Die helle durchsichtige Flüssigkeit färbt sich, besonders wenn durch Chlorvinylarsindichlorid verunreinigt, gelblich oder gelblichbraun. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 230° C. Die Werte der Siedetemperaturen bei vermindertem Druck sind folgende:

bei 11 mm Hg . . . . 113° C,
„ 15 „ „ . . . . 119° C,
„ 30 „ „ . . . . 136° C.

Das spez. Gew. ist bei 20° C 1,702. Die Dampfdichte 8,1.

Der Dampfdruck des β, β'-Dichlordivinylarsinchlorids bei einer gegebenen Temperatur $t$ kann berechnet werden nach der Formel (siehe S. 7):

$$\log p = 9{,}983 - \frac{3295{,}3}{273 + t}.$$

[1]) Lewis u. Stiegler, l. c.
[2]) Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.
[3]) H. Büscher, Grün- und Gelbkreuz, S. 150. Hamburg. 1932.

$\beta, \beta'$-Dichlordivinylarsinchlorid ist in Wasser und verdünnten Säuren unslöslich, während es sich leicht in Alkohol und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löst.

**Verhalten gegen chemische Reagenzien.** Auch diese Verbindung ist wie die vorhergehende wegen des ungesättigten Charakters des Moleküls sehr reaktionsfähig. Sie reagiert z. B.:

**Mit Wasser.** Wasser hydrolysiert Dichlordivinylarsinchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur[1]) unter Bildung des entsprechenden Oxyds (Schmp. 62 bis 63° C):

$$2\,(Cl—CH{=}CH)AsCl + H_2O \longrightarrow [(Cl—CH{=}CH)_2As]_2O + 2\,HCl.$$

**Mit Alkalien.** Die Alkalien rufen in Reaktion mit Dichlordivinylarsinchlorid einen Zerfall des Moleküls hervor, der bis zur Bildung von Acetylen und arseniger Säure führt. Diese Reaktion verläuft jedoch, im Gegensatz zum Verhalten des Chlorvinylarsindichlorids, nur bei einer Temperatur oberhalb 37° C, dann aber quantitativ[1]).

**Mit Salpetersäure**[2]). Durch die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf $\beta, \beta'$-Dichlordivinylarsinchlorid erhält man ein kristallines Produkt, das bei 97 bis 99° C schmilzt und die Konstitution des Nitrats der $\beta, \beta'$-Dichlordivinylarsinsäure hat von der Formel:

$$(Cl—CH{=}CH)_2—As—O—OH \cdot HNO_3.$$

Diese Verbindung scheint nicht elektrolytisch zu dissoziieren. Wenn man sie jedoch in Wasser mit Alkoholzusatz löst und dann bis zur Neutralisation der Salpetersäure mit Natronlauge behandelt, so zerfällt sie.

Extrahiert man sie dann mit Chloroform und verdampft den Auszug, so bleibt eine kristalline Masse von der Konstitution der Dichlordivinylarsinsäure zurück (Mann und Pope):

$$(CH + Cl{=}CH)_2As\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ = O\end{smallmatrix}.$$

Sie wird durch Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Sie schmilzt bei 120° C. Gleich der Kakodylsäure hat sie einen amphoteren Charakter, sie bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze.

Nach Green und Price kann diese Reaktion mit Salpetersäure vorteilhaft zur Erkennung von Dichlordivinylarsinchlorid dienen.

---

[1]) Lewis u. Perkins, l. c.

[2]) Mann u. Pope, l. c.

**Mit Wasserstoffsuperoxyd.** Auch dieses Arsin wird durch Wasserstoffsuperoxyd kräftig oxydiert (Wieland). Nach Abdampfen der Lösung bleibt Dichlordivinylarsinsäure in Form eines Öles zurück, das mit der Zeit fest wird. Aus warmem Wasser kristallisiert es in glänzenden Prismen aus, die bei 120 bis 122° C schmelzen.

**Mit Kaliumcyanid**[1]. $\beta$, $\beta'$-Dichlordivinylarsinchlorid verwandelt sich in einer alkoholischen Kaliumcyamidlösung in $\beta$, $\beta'$-Dichlordivinylarsincyanid von der Formel:

$$(Cl—CH=CH)_2AsCN.$$

Diese Substanz ist ein farbloses und geruchloses Öl und ist sehr giftig.

**Mit Schwefelwasserstoff.** Wenn man Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Lösung von Dichlordivinylarsinchlorid leitet, findet eine exotherme Reaktion statt. Es bildet sich das Sulfid des Chlordivinylarsins von der Formel:

$$(Cl—CH=CH)_2As—S—As(CH=CH—Cl)_2.$$

Die zähe Substanz ist gelblichbraun, ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, besitzt einen ekelerregenden Geruch und energische Reizwirkung auf die Schleimhäute (Lewis).

**Mit Chloramin.** Wenn man Dichlorvinylarsinchlorid mit einer äquivalenten Menge Chloramin T behandelt:

$$(CH_3—C_6H_4—SO_2—Na : NCl),$$

erhält man im Gegensatz zum Trichlortrivinylarsin keine Additionsverbindung.

Die Reizwirkung des Dampfes dieser Verbindung ist geringer als die der vorhergehenden Verbindung.

*c) $\beta,\beta',\beta''$-Trichlortrivinylarsin*, $(Cl-CH=CH)_3As$ (Mol.-Gew. = 259,4)

$\beta$, $\beta'$, $\beta''$-Trichlortrivinylarsin siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zerfall bei 260° C, während es bei 138° C bei einem Druck von 12 mm unzersetzt destilliert. Beim Abkühlen kristallisiert es in großen Kristallen mit dem Schmp. bei 21,5° C[2]. Das spez. Gew. bei 20° C beträgt 1,572; die Dampfdichte ist 9 (Luft = 1).

Der Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur $t$ kann nach folgender Formel berechnet werden (siehe S. 7):

$$\log p = 9{,}159 - \frac{3312{,}4}{273 + t}.$$

[1]) Lewis u. Stiegler, J. Am. Ch. Soc. **47**, 2553, 1925.

[2]) In der Literatur werden für diese Substanz verschiedene Schmelzpunkte angegeben: 3 bis 4° C (Green und Price), 13° C (Wieland), 23° C (Pope).

Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, während es sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in absolutem Alkohol, löst. Durch dieses Verhalten unterscheidet es sich von den beiden anderen Chlorvinylarsinen, die in allen Verhältnissen in Alkohol löslich sind. Diese Eigenschaft, ebenso die Lage des Schmp., ermöglichen den Nachweis des Chlorvinylarsins.

### Verhalten gegen chemische Reagenzien

**Mit Wasser.** Trichlortrivinylarsin reagiert nicht mit Wasser. Es kann ohne Zerfall mit Wasserdampf destilliert werden.

**Mit Halogenen.** Wenn man zu einer Lösung von Trichlortrivinylarsin in Benzol, die mit einer Kältemischung gekühlt ist, ebenfalls in Benzol gelöstes Brom hinzufügt, so scheiden sich kleine farblose Nadeln ab, die bei 107° C schmelzen (Mann und Pope) und aus Trichlortrivinylarsindibromid bestehen:

$$(Cl{-}CH{=}CH)_3As{<}^{Br}_{Br}.$$

Behandelt man dieses Dibromderivat mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt es unter Bromwasserstoffentwicklung, Abscheidung von Schwefel und Rückbildung von Trichlortrivinylarsin:

$$(Cl{-}CH{=}CH)_3As{<}^{Br}_{Br} + {}^{H}_{H}{>}S = (Cl{-}CH{=}CH)_3As + S + 2HBr.$$

**Mit Salpetersäure.** Trichlortrivinylarsin reagiert heftig mit konzentrierter Salpetersäure. Daher ist es ratsam, nur kleine Mengen von Trichlortrivinylarsin (nicht mehr als 2 g) mit dem gleichen Volumen Salpetersäure zu behandeln und vorsichtig zu erwärmen. Läßt man dann abkühlen, so scheidet sich eine farblose kristalline Masse ab, die aus Chloroform auskristallisiert, kleine Nadeln mit einem Schmp. von 103° C bildet, welche die Zusammensetzung des Nitrates des Trichlortrivinylarsinhydroxyds zeigen:

$$(Cl{-}CH{=}CH)_3As{<}^{OH}_{NO_3}.$$

Wenn man dieses Nitrat in äquivalenter Menge mit Natronlauge behandelt, mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel abdampft, so bleibt ein kristalliner Rückstand, bestehend aus Trichlortrivinylarsinoxyd von der Formel:

$$(Cl{-}CH{=}CH)_3AsO.$$

Dieses Oxyd wird durch Kristallisation aus Benzol, das wenig Chloroform enthält, gereinigt. Es besteht aus langen farblosen Nadeln, die bei 154° C unter Zerfall schmelzen (Mann und Pope).

**Mit Chloramin.** Das tertiäre Arsin kondensiert sich mit Chloramin T ($CH_3$—$C_6H_4$—$SO_2$—Na : NCl) unter Bildung einer Additionsverbindung von der Formel:

$$(Cl—CH{=}CH)_3As{=}N—SO_2—C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Diese Verbindung enthält im Molekül die Gruppe

$$\rangle As = N—,$$

die nach Mann und Pope als Arsiniminggruppe bezeichnet werden kann in Analogie zu der Gruppe

$$>S = N—,$$

dem Sulfimin.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Lösung des tertiären Arsins (1 Mol) in Aceton mit Chloramin T behandelt und 20 Minuten kochen läßt. Man filtriert, dampft das Filtrat zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus Äther um. Man erhält farblose Schüppchen, die bei 124° C schmelzen.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Verbindungen reizt die Verbindung die Haut und Atmungsorgane nicht.

## B. Aromatische Arsine

Gegen Ende des Krieges 1914—1918 begannen die Deutschen mit der Verwendung von Arsinen der aromatischen Reihe als Kampfstoffe.

Dies bedeutete zweifellos eine beachtliche Verbesserung der chemischen Waffe.

Die hierher gehörenden Arsine unterscheiden sich von den beschriebenen der aliphatischen Reihe durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften, durch die Art ihres Einsatzes und schließlich durch ihre biologische Wirkung. Es sind feste oder flüssige Substanzen, mit hochliegendem Siedepunkt, ziemlich wärmebeständig, stabil gegen chemische Reagenzien und durch den Luftsauerstoff nur schwer oxydierbar. Sie wurden in Lösung mit anderen Kampfstoffen oder in passenden Glasgefäßen eingesetzt, die im Innern der Sprengladung der Geschosse angebracht liegen. Man erhält so im Augenblick der Explosion den Kampfstoff in einem besonders fein unterteilten Zustand. Auf diese Weise bilden sie disperse Systeme — Aerosole — in denen die disperse Phase aus kleinsten Kampfstoffteilchen besteht, welche in der Luft lange schweben bleiben können und von aktiver Kohle nicht zurückgehalten werden. Biologisch besitzen diese Verbindungen eine etwas geringere Giftwirkung als die Verbindungen der aliphatischen Reihe. Sie verursachen jedoch einen äußerst heftigen Niesreiz; in größerer

Konzentration können sie auch Erbrechen hervorrufen. Nur Diphenylarsinchlorid wirkt auf die Haut.

Die industrielle Herstellung dieser Substanzen ist ziemlich einfach und billig. Es ist dies unter anderem der Grund für die Wertschätzung, welcher sich diese Verbindungen während des letzten Krieges als Kampfstoffe erfreuten.

## 1. Phenylarsindichlorid, $C_6H_5-As<^{Cl}_{Cl}$ (Mol.-Gew. = 223)

Phenylarsindichlorid wurde im Jahre 1878 von La Coste und Michaelis[1]) dargestellt, indem sie Benzoldampf und Arsentrichlorid durch ein erhitztes Rohr streichen ließen. Man erhält so die Substanz immer durch Diphenyl verunreinigt, welches jedoch leicht durch Destillation oder Kristallisation entfernt werden kann. Dieselben Forscher[2]) stellten es später einfacher her, indem sie Diphenylquecksilber mit einem Überschuß von Arsentrichlorid auf 250° C erwärmten.

Man erhält Phenylarsindichlorid auch durch Erwärmen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid im Bombenrohr während 30 Stunden auf 250° C[3]):

$$As(C_6H_5)_3 + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2$$

oder durch Erwärmen von Phenylquecksilberchlorid mit Arsentrichlorid während 4 bis 5 Stunden auf 100° C (Methode von Roeder und Blasi[4]).

**Darstellung im Laboratorium.** Im allgemeinen stellt man es nach der Methode von Roeder und Blasi her. In ein dickwandiges Kölbchen bringt man 50 g Quecksilberacetat und löst in 50 cm³ Essigsäure. Nach vollendeter Lösung fügt man 100 cm³ thiophenfreies Benzol hinzu und erwärmt 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen filtriert man den ungelösten Teil ab, wäscht mehrere Male mit Benzol und dampft schließlich das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Man fügt zum Rückstand eine alkoholische Chlorcalciumlösung, filtriert und wäscht mehrere Male mit warmem Wasser, um das Calciumsalz zu beseitigen. Man erhält so Phenylquecksilberchlorid. Man wiegt 30 g Phenylquecksilberchlorid ab, bringt sie in ein Kölbchen, fügt 100 g Arsentrichlorid hinzu und erwärmt 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad bei 100° C. Zuerst bildet sich ein Brei, der sich plötzlich in eine braune Flüssigkeit verwandelt, während sich auf dem Boden Kristalle abscheiden. Man filtriert und destilliert im Vakuum. Bei 100° C geht der Überschuß an Arsentrichlorid über, der noch nicht reagiert hat und bei höherer Temperatur das Phenylarsindichlorid.

---

[1]) La Coste u. Michaelis, Ber. **11**, 1883, 1878.
[2]) La Coste u. Michaelis, Ber. **201**, 196, 1880.
[3]) Michaelis u. Reese, Ber. **15**, 2876, 1882.
[4]) Roeder u. Blasi, Ber. **47**, 2751, 1914.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Phenylarsindichlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die mit der Zeit gelb wird. Es raucht nicht an der Luft. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 255 bis 257° C, bei einem Druck von 14 mm bei 131° C. Das spez. Gew. bei 20° C ist 1,64.

Den Dampfdruck des Phenylarsindichlorids bei einer gegebenen Temperatur $t$ liefert folgende Formel:

$$\log p = 9{,}150 - \frac{3164}{273 + t}.$$

Die Flüchtigkeit bei 20° C ist 404 mg/m³.

Es löst sich nicht in Wasser und wird von diesem nicht einmal beim Kochen zersetzt. Jedoch ist es leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien bildet es entsprechende Salze der Phenylarsinsäure von der Formel:

$$C_6H_5{-}As\begin{matrix}\diagup OMe\\ =O\\ \diagdown OMe\end{matrix} \quad (Me = Na \text{ oder } K).$$

Phenylarsindichlorid reagiert mit Sauerstoff weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur. Es bildet mit Chlor Additionsverbindungen, indem es sich in Phenyltetrachlorarsin verwandelt. Mit Brom findet keine Addition statt. Behandelt man Phenylarsindichlorid mit Brom im Überschuß, so zerfällt das Molekül unter Bildung von Dibrombenzol, Arsenbromdichlorid und Bromwasserstoff[1]), nach der Gleichung:

$$C_6H_5{-}AsCl_2 + 2Br_2 = C_6H_4Br_2 + AsBrCl_2 + HBr.$$

Durch die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Phenylarsindichlorid in benzolischer Lösung erhält man Phenylarsinimid[2]):

$$C_6H_5{-}AsCl_2 + 3NH_3 = C_6H_5AsNH + 2NH_4Cl.$$

Diese Substanz zerfällt bei Einwirkung von Wasser rasch in Phenylarsinoxyd nach der Gleichung:

$$C_6H_5{-}AsNH + H_2O = C_6H_5AsO + NH_3.$$

Primäre und sekundäre Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe reagieren heftig mit Phenylarsindichlorid und geben dabei Verbindungen des Typus:

$$C_6H_5As{<}\begin{matrix}NH{-}R\\ Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5As{<}\begin{matrix}N(R)_2\\ Cl\end{matrix}.$$

Zugleich wird Chlorwasserstoff frei. Mit Anilin z. B. bildet sich eine Verbindung folgender Formel:

$$C_6H_5As{<}\begin{matrix}NHC_6H_5\\ Cl\end{matrix},$$

---

[1]) Raiziss, Organic Arsenical Compounds, S. 115. New York 1923.
[2]) Michaelis, Ann. **320**, 291, 1902.

die durch die Einwirkung von Feuchtigkeit unter Bildung von Phenylarsinoxyd und Anilinchlorhydrat leicht hydrolysiert.

Mit tertiären aliphatischen Aminen bildet es Additionsprodukte; so bildet es z. B. mit Triäthylamin:

$$C_6H_5-As\begin{matrix}\diagup Cl\\ -Cl\\ \diagdown N(C_2H_5)_3\end{matrix} .$$

Mit Dimethylarsin erhält man ein weißes, kristallines Produkt von der Formel:

$$C_6H_5AsCl_2 \cdot (CH_3)_2AsH,$$

das durch Einwirkung von Feuchtigkeit leicht zerfällt[1]). Phenylarsindichlorid bildet mit Silbercyanid Phenylarsindicyanid. Die Kristalle schmelzen bei 78,5 bis 79,5° C und zerfallen leicht mit Wasser[2]).

Die geringste Konzentration, die ein normaler Mensch höchstens 1 Minute lang ertragen kann, ist 16 mg pro m³ (Flury).

## 2. Diphenylarsinchlorid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}As-Cl$ (Mol.-Gew. = 264,5)

Diese Verbindung wurde von Michaelis und La Coste[3]) im Jahre 1880 dargestellt, indem sie Diphenylquecksilber in der Kälte mit Phenylarsindichlorid reagieren ließen:

$$2\,C_6H_5As{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl} + (C_6H_5)_2Hg = 2(C_6H_5)_2As-Cl + HgCl_2.$$

Sein erster Einsatz als Kampfstoff erfolgte im September des Jahres 1917 und rief auf Seiten der Alliierten lebhafte Überraschung hervor, da es in feinster Verteilung die damals gebräuchlichen Filter durchschlug.

**Darstellung.** Die Darstellung des Diphenylarsinchlorids geschieht nach folgenden Methoden: Einmal durch Erwärmen von Arsentrichlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid:

$$2\,C_6H_6 + AsCl_3 = (C_6H_5)_2As-Cl + 2\,HCl,$$

oder auch durch Zersetzung des Dichlortriphenylarsins, das durch Einwirkung von Chlor auf Triphenylarsin entsteht:

$$(C_6H_5)_3As{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl} \longrightarrow (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5Cl.$$

Um Diphenylarsinchlorid rasch herstellen zu können, verwandten während des Krieges die Alliierten die Methode von Michaelis[4]) in

[1]) Dehn, J. Am. Ch. Soc. **40**, 121, 1908.
[2]) Gryszkiewicz und Mitarbeiter, Bull. Soc. Chim. (4) **41**, 1323, 1927.
[3]) Michaelis u. La Coste, Ann. **201**, 219, 1880.
[4]) Michaelis u. Reese, Ber. **15**, 2876, 1882.

der von Morgan und Vining[1]) modifizierten Form. Diese Methode besteht darin, daß man Triphenylarsin auf Chlorbenzol und Arsentrichlorid in Gegenwart von metallischem Natrium einwirken läßt:

$$3C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6Na = (C_6H_5)_3As + 6NaCl,$$

und dann die Substanz in der Wärme mit weiterem Arsentrichlorid behandelt:

$$2(C_6H_5)_3As + AsCl_3 = 3(C_6H_5)_2AsCl.$$

Die Deutschen wandten jedoch einen andersartigen Prozeß an (siehe S. 216), der auf der Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Natriumarsenit beruht. Er wurde im Jahre 1912 von Bart und Schmidt[2]) entdeckt.

**Darstellung im Laboratorium.** Die Darstellung des Diphenylarsinchlorids im Laboratorium[3]) kann bequem nach der von Pope und Turner[4]) abgeänderten Methode von Michaelis erfolgen.

In einen Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, bringt man 57 g Natrium in Stücken und übergießt mit 300 cm³ Benzol, das 1 bis 2% Äthylessigester enthält, welcher die Reaktion katalysiert. Man läßt das Ganze $^1/_2$ Stunde stehen, um das Metall zu aktivieren und fügt dann langsam 136 g Chlorbenzol und 85 g Arsentrichlorid zu. Nach einigen Minuten wird die Reaktion merklich rascher, so daß man den Kolben von außen mit einer Kältemischung kühlen muß. Man läßt ihn dann 12 Stunden in der Kältemischung stehen, wobei man während der ersten 2 Stunden umrührt. Dann filtriert man, wäscht den Niederschlag mit warmem Benzol aus, vereinigt das Filtrat mit der Waschflüssigkeit und unterwirft es einer Destillation, bis das Thermometer 200° C anzeigt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück — bestehend aus Triphenylarsin —, das beim Abkühlen fest wird. Man wiegt 37 g des so erhaltenen Triphenylarsins ab, bringt es in einen weithalsigen Kolben und erwärmt auf 350 bis 360° C, indem man gleichzeitig nach und nach mittels eines Scheidetrichters mit Kapillarrohr 25,5 cm³ Arsentrichlorid zutropfen läßt. Es bildet sich ein dunkelbraunes Produkt, aus dem man durch Destillation bei vermindertem Druck Diphenylarsinchlorid erhält.

### Industrielle Herstellung

**Methode der Alliierten.** Die Herstellung des Diphenylarsinchlorids, wie sie von den Alliierten ausgeführt wurde, verläuft in zwei Hauptphasen:

a) Darstellung des Triphenylarsins,
b) Umwandlung des Triphenylarsins in Diphenylarsinchlorid.

---

[1]) Morgan u. Vining, J. Ch. Soc. **117**, 780, 1920.
[2]) Bart u. Schmidt, Ann. **421**, 159, 1920.
[3]) Nenitescu, Antigaz, Heft II, 1929.
[4]) Pope u. Turner, J. Ch. Soc. **117**, 1447, 1920.

a) Darstellung des Triphenylarsins. In der ersten Zeit versuchte man, bei der technischen Darstellung von Triphenylarsin die Methode von Michaelis anzuwenden, d. h. man ließ Natrium mit einer Mischung von Arsentrichlorid und Chlorbenzol in ätherischer Lösung reagieren, der man vorher etwas Essigsäureäthylester zusetzte, um die Reaktion zu beschleunigen[1]):

$$3\,C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3As + 6\,NaCl.$$

Bei der industriellen Anwendung dieser Methode traten jedoch verschiedene Schwierigkeiten auf, die größtenteils erst durch die Verbesserungen von Morgan und Vining sowie Pope und Turner überwunden wurden.

Die Apparatur von Morgan und Vining zur Darstellung des Triphenylarsins besteht im wesentlichen aus einem Reaktionszylinder, der mit einem Eisendeckel verschlossen ist. Durch diesen führen ein Thermometer, ein mechanischer Rührer, ein Trichter, ein Kühler und ein Rohr, welches mit einem Vorratsgefäß verbunden ist, das Natrium unter Xylol enthält.

Zur Darstellung von Triphenylarsin mischt man zuerst in einem Kessel zu gleichen Teilen Arsentrichlorid, Chlorbenzol und Xylol und bringt von dieser Mischung eine Hälfte in den Reaktionszylinder, wo man mit Xylol weiter verdünnt. Man erwärmt den Kessel mit dem Natrium auf 110° C und gleichzeitig die Flüssigkeit im Reaktionszylinder. Wenn diese auf 70° C kommt, fügt man unter dauerndem Umrühren kleine Mengen geschmolzenen Natriums hinzu und nach 15 Minuten die andere Hälfte der erwähnten Mischung aus Arsentrichlorid, Chlorbenzol und Xylol.

Ist alles Natrium zugegeben, so setzt man das Rühren der Flüssigkeit fort, bis sich die Temperatur nicht weiter vermindert. Dann erwärmt man auf 90° C und läßt abkühlen. Man filtriert bei 60° C durch eine Filterpresse, sammelt das Destillat in einem Destillationskessel und erwärmt auf 220° C, um das Lösungsmittel und das unverbrauchte Chlorbenzol zu vertreiben. Es bleibt eine Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen zu einer hellgelben kristallinen Masse erstarrt und aus Triphenylarsin besteht.

Diese Methode erlaubt es, in kurzer Zeit große Mengen verhältnismäßig reinen Triphenylarsins darzustellen. Andererseits ist sie jedoch nicht sehr bequem, da man schließlich mit geschmolzenem Natrium arbeiten muß. Dieses wird leicht fest und ruft im Tropftrichter, durch den es fließt, kaum vermeidbare Verstopfungen hervor.

Solche Unbequemlichkeiten können größtenteils ausgeschaltet werden, wenn man die von Pope und Turner ausgearbeiteten Ab-

---

[1]) Philips, Ber. **19**, 1031, 1886.

änderungen anwendet. Die Apparatur besteht aus einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben. Man bringt das Natrium in Stücken in diesen Kolben und fügt das Arsentrichlorid und das Chlorbenzol hinzu. Als Lösungsmittel wird statt Xylol Benzol verwandt, das durch einen Sdp. von 80° C die Temperatur in einer für die Reaktion günstigen Höhe konstant hält. Dieser Prozeß dauert länger als der von Morgan, jedoch gleicht sich dies durch eine bemerkenswerte Vereinfachung in der Handhabung und eine bessere Ausbeute an Triphenylarsin wieder aus.

b) Umwandlung des Triphenylarsins in Diphenylarsinchlorid. Diese Umwandlung wurde zum ersten Male von Michaelis und Weber ausgeführt, indem sie Triphenylarsin mit der berechneten Menge Arsentrichlorid im Bombenrohr bei 250° C 10 Stunden lang erhitzten. Die genannten Autoren zeigten, daß bei dieser Umwandlung folgende drei Reaktionen vor sich gehen:

$$\text{a)}\ (C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5As{<}^{Cl}_{Cl},$$

$$\text{b)}\ 2\,(C_6H_5)_3As + AsCl_3 = 3\,(C_6H_5)_2AsCl,$$

$$\text{c)}\ (C_6H_5)_3As + C_6H_5Cl_2 = 2\,(C_6H_5)_2AsCl.$$

Diese führen zu einem Gleichgewicht.

Morgan und Vining studierten die günstigsten Bedingungen für eine möglichst gute Ausbeute an Diphenylarsinchlorid. Sie schlugen vor, die Mischung von Triphenylarsin und Arsentrichlorid in einem rotierenden Autoklaven auf 250 bis 280° C zu erwärmen, während sie den Innendruck auf 4,2 bis 7 kg/cm² steigen lassen. Nach 2 Stunden wird die Erwärmung unterbrochen, man destilliert das erhaltene Produkt im Kohlendioxydstrom bei einem Druck von 20 bis 30 mm und sammelt folgende Fraktionen:

1. Fraktion, zwischen 150 und 190° C, bestehend aus einer Mischung von Phenylarsindichlorid und Diphenylarsinchlorid.

2. Fraktion, zwischen 190 und 220° C, bestehend aus Diphenylarsinchlorid.

3. Fraktion, zwischen 220 und 250° C, bestehend aus Triphenylarsin und Diphenylarsinchlorid.

Der Rest besteht größtenteils aus Triphenylarsin, das mit Chloroform extrahiert wird. Dann dampft man das Lösungsmittel ab, und behandelt das Triphenylarsin im Autoklaven wieder mit Phenylarsindichlorid, was noch einmal 60% Diphenylarsinchlorid liefert.

Auch für diese Reaktion stellten Pope und Turner einige Bedingungen fest, unter denen der Prozeß günstig verläuft.

Sie raten, das Triphenylarsin in einem offenen Kessel auf 350° C zu erwärmen und dann das Arsentrichlorid mittels eines Trichters zutropfen zu lassen, der in einer Kapillaren endigt.

Bei dieser Methode hängt die Ausbeute an Diphenylarsinchlorid im wesentlichen von der Länge der Zeit ab, in der die Addition des Arsentrichlorids sich vollzieht. Sie bietet den Vorteil, daß man bei gewöhnlichem Druck arbeiten kann, d. h. ohne Autoklaven, wie dies die Methode von Morgan erfordert.

Die oben beschriebene Methode von Michaelis wurde von Morgan und Pope verbessert. Die Engländer und Franzosen benutzten sie dann, und es gelang ihnen, ein Gemisch von 60 bis 65% Diphenylarsinchlorid und 35 bis 40% Phenylarsindichlorid herzustellen. Diese Mischung wurde ohne weitere Behandlung eingesetzt.

**Deutsche Methode.** Die verschiedenen Fabrikationsstufen des Diphenylarsinchlorids nach dieser Methode lassen sich nach Norris[1]) in folgender Weise angeben:

1. Darstellung des Benzoldiazoniumchlorids aus Anilin und salpetriger Säure:

$$C_6H_5{-}NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = 2\,H_2O + C_6H_5N{=}N{-}Cl.$$

2. Reaktion des Benzoldiazoniumchlorids mit Natriumarsenit:

$$C_6H_5{=}N{-}Cl + Na_3AsO_3 = C_6H_5As\begin{cases} ONa \\ {=}O \\ ONa \end{cases} + NaCl + N_2.$$

und Bildung von Phenylarsinsäure:

$$C_6H_5{-}As\begin{cases} ONa \\ {=}O \\ ONa \end{cases} + 2HCl = C_6H_5As\begin{cases} OH \\ {=}O \\ OH \end{cases} + 2\,NaCl.$$

3. Reduktion der Phenylarsinsäure mit Schwefeldioxyd und Bildung des Phenylarsinoxyds:

$$C_6H_5As\begin{cases} OH \\ {=}O \\ OH \end{cases} + SO_2 = H_2SO_4 + C_6H_5AsO.$$

4. Lösung des Phenylarsinoxyds in Natronlauge und Kombination mit einem weiteren Molekül Benzoldiazoniumchlorid:

$$C_6H_5AsO + 2NaOH = C_6H_5As{<}^{ONa}_{ONa} + H_2O.$$

$$C_6H_5A{<}^{ONa}_{ONa} + C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl = (C_6H_5)_2{-}AsOONa + N_2 + NaCl.$$

5. Bildung der Diphenylarsinsäure:

$$(C_6H_5)_2AsOONa + HCl = (C_6H_5)_2AsOOH + NaCl.$$

[1]) Norris, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 817, 1919.

6. Reduktion mit Schwefeldioxyd:

$$2\,(C_6H_5)_2AsOOH + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + [(C_6H_5)_2As]_2O.$$

7. Behandlung des Diphenylarsinoxyds mit Salzsäure:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2As \\ (C_6H_5)_2As\end{matrix}{>}O + 2\,HCl = 2\,(C_6H_5)_2As{-}Cl + H_2O.$$

Verlauf der Herstellung. In einem großen Holzbottich werden 279 kg Anilin in 3000 Liter Wasser gelöst und mit der theoretisch notwendigen Menge Salzsäure versetzt, um Anilinchlorhydrat zu erhalten. Die so erhaltene Lösung wird auf 0 bis 5° C gekühlt und dann mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das so hergestellte Benzoldiazoniumchlorid gießt man langsam in eine Lösung von Natriumarsenit. Diese Lösung wird bereits vorher hergestellt, indem man Arsentrioxyd in Natronlauge löst. Die Zusammensetzung ist so gewählt, daß das Hydroxyd ausreicht, die ganze Säure der Diazoniumlösung zu neutralisieren, und daß das Arsentrioxyd in einem Überschuß von 20% über die theoretische Menge hinaus vorhanden ist. Außerdem fügt man noch zur Beschleunigung der Reaktion 20 kg Kupfersulfat zu.

Die Mischung wird fortwährend umgerührt und 3 Stunden lang auf 15° C gehalten. Dabei bildet sich das Natriumsalz der Phenylarsinsäure. Man preßt sie dann durch eine Filterpresse, um die harzige Substanz, die sich gebildet hat, abzuscheiden, und fällt im Filtrat die Phenylarsinsäure durch Zusatz von Salzsäure aus.

Hierauf läßt man zur Reduktion der Phenylarsinsäure zum Phenylarsinoxyd Schwefeldioxyd durch das Reaktionsprodukt perlen. Beim Durchströmen des Gases scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ab, das man durch Dekantieren abtrennt und von neuem in Lösung bringt, wobei man Natronlauge von 40 Bé zugibt. Man verdünnt mit 8 $m^3$ Wasser, kühlt die Lösung auf 15° C ab und gießt langsam einen weiteren Teil der Lösung des Benzoldiazoniumchlorids hinzu, die wie oben hergestellt wird. So bildet sich das Natriumsalz der Diphenylarsinsäure. Man säuert leicht mit Salzsäure an, filtriert die gebildete Diphenylarsinsäure, löst sie in Salzsäure von 20 Bé (für einen Teil Diphenylarsinsäure benötigt man 3 Teile Salzsäure) und gießt die erhaltene Lösung in einen Eisenkessel, der inwendig mit Kacheln ausgekleidet ist. Dort läßt man 8 Stunden lang Schwefeldioxyd einströmen, wobei man die Temperatur auf rund 80° C hält. Die Diphenylarsinsäure geht in das Oxyd über, das mit der anwesenden Salzsäure reagiert und Diphenylarsinchlorid bildet, das auf dem Boden des Kessels eine ölige Schicht bildet. Man trennt ab und trocknet im Vakuum.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Rohes Diphenylarsinchlorid ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, die sich mit der Zeit in eine

zähe, halbfeste Masse verwandelt. Das reine Produkt besteht aus weißen Kristallen, die in zwei Kristallformen existieren können, in einer stabilen, die bei 38,7 bis 38,9° C schmilzt, und einer labilen, die bei 18,2 bis 18,4° C schmilzt. Die labile Form wandelt sich leicht in die stabile um[1]). Die Siedetemperatur bei gewöhnlichem Druck beträgt 333° C. Die Werte der Siedetemperaturen bei vermindertem Druck gibt folgende Tabelle (Libermann):

180° C bei 10 mm Hg, 224° C bei 55 mm Hg,
193° C „ 20 „ „ 245° C „ 102 „ „ .
205° C „ 30 „ „

Der Dampfdruck des Diphenylarsinchlorids bei einer gegebenen Temperatur $t$ kann mittels der Formel errechnet werden (siehe S. 7):

$$\log p = 7{,}8930 - \frac{3288}{273 + t}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Dampfdrucke des Diphenylarsinchlorids bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,0001 | 55 | 0,0074 |
| 20 | 0,0005 | 65 | 0,0146 |
| 25 | 0,0007 | 75 | 0,0275 |
| 45 | 0,0036 | | |

Die Flüchtigkeit des Diphenylarsinchlorids bei gewöhnlicher Temperatur ist sehr gering; bei 20° C beträgt sie 0,3 mg pro m³, während sie bei 98° C auf 894 mg pro m³ steigt.

Die spez. Wärme ist 0,217 cal; die Verdampfungswärme 56,6 cal.

Der Ausdehnungskoeffizient beträgt 0,00075. Das spez. Gew. bei 40° C (fest) ist 1,363; bei 45° C (flüssig) ist es 1,358.

Es ist wenig löslich in Wasser; in 100 cm³ Wasser lösen sich weniger als 0,2 g. Jedoch ist es leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, in Phosgen und in Chlorpikrin. In anderen Lösungsmitteln löst es sich in folgenden Verhältnissen:

20 g in 100 cm³ absolutem Alkohol, 100 g in 100 cm³ Benzol,
50 g „ 100 „ Petroleum, 14 g „ 100 „ Olivenöl.

## Verhalten gegen chemische Reagenzien

**Mit Wasser.** Wasser hydrolysiert Diphenylarsinchlorid unter Bildung von Diphenylarsinoxyd (Schmp. 92,5 bis 93,5° C) nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_2AsCl + H_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O + 2\,HCl.$$

[1]) Gibson u. Vining, J. Ch. Soc. **125**, 909, 1924.

Nach verschiedenen Autoren[1]) ist bei normalen Feuchtigkeitsbedingungen die Geschwindigkeit dieser Reaktion gering, während sie beträchtlich wächst, sobald das Arsin mit wässerigen oder alkoholischen Lösungen von Natriumhydroxyd in Berührung kommt. Die Hydrolyse wird in Gegenwart von Olivenöl oder Terpentin beschleunigt; im letzten Fall tritt auch Oxydation des Oxyds zur Diphenylarsinsäure auf.

**Mit den Halogenen.** Bei Einwirkung von Chlor auf Diphenylarsinchlorid bildet sich eine kristalline Substanz von der Formel:

$$(C_6H_5)_2As{\begin{matrix} \diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}}\cdot$$

Dieses dreifach chlorierte Derivat bildet mit Wasser in der Kälte Diphenylarsinoxychlorid, das sich rasch in Diphenylarsinsäure umwandelt.

Diphenylarsintrichlorid soll nach Meyer keinerlei Giftwirkung besitzen.

**Mit Salpetersäure.** Diphenylarsinchlorid wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Diphenylarsinsäure oxydiert von der Formel:

$$(C_6H_5)_2AsOOH.$$

Sie besteht aus farblosen Kristallen, die bei 175° C schmelzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser, in Alkalien und in Alkohol.

**Mit Natriumjodid.** Durch die Einwirkung auf Diphenylarsinchlorid, das in Aceton gelöst ist, erhält man Diphenylarsinjodid[2]) nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3AsCl + NaJ = (C_6H_5)_2AsJ + NaCl.$$

Es besteht aus gelblichen, glänzenden Kristallen mit einem Schmp. bei 40,5° C, es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in warmem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol usw.

**Mit Schwefelwasserstoff.** Schwefelwasserstoff reagiert mit Diphenylarsinchlorid unter Bildung von Diphenylarsinsulfid[3]) nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2AsCl + H_2S = [(C_6H_5)_2As]_2S + 2HCl.$$

Dies besteht aus Kristallen mit einem Schmp. bei 64° C. Diese Verbindung kann auch durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Diphenylarsinchlorid in benzolischer Lösung erhalten werden[4]). Wenn man dann Diphenylarsinsulfid mit Quecksilber- oder Silbercyanid behandelt, erhält man Diphenylarsincyanid (siehe S. 221).

---

[1]) Libermann, l. c.

[2]) Steinkopf u. Schwen, Ber. **54**, 1459, 1921.

[3]) Raiziss u. Gavron, Organic Arsenical Compounds, S. 216, New York 1923.

[4]) Morgan u. Vining, J. Ch. Soc. **117**, 777, 1920.

**Mit Natriumrhodanid.** Durch Einwirkung von Natriumrhodanid, das in Aceton gelöst ist, auf im gleichen Lösungsmittel gelöstes Diphenylarsinchlorid erhält man Diphenylarsinrhodanid[1]) von der Formel:

$$(C_6H_5)_2AsSCN.$$

Es ist eine ölige Substanz, die leicht braun gefärbt und in allen Verhältnissen mit Benzol und Aceton mischbar ist. Es zerfällt mit Wasser unter Abspaltung der Gruppe SCN.

**Mit Natriumalkoholat und Natriumphenolat.** Natriumalkoholat und -phenolat reagiert mit Diphenylarsinchlorid in folgender Weise[2]):

$$(C_6H_5)_2AsCl + C_2H_5ONa = (C_6H_5)_2AsO \cdot C_2H_5 + NaCl,$$
$$(C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5ONa = (C_6H_5)_2AsO \cdot C_6H_5 + NaCl.$$

**Mit Methyljodid.** Erwärmt man Diphenylarsinchlorid mit Methyljodid im Bombenrohr auf 100° C, so erhält man eine Mischung von Diphenylarsinjodid (siehe S. 219) und von Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid von der Formel[3]):

$$(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ_3.$$

Interessant ist das Verhalten des Diphenylarsinchlorids beim Erwärmen. Wird der Schmelzpunkt überschritten, so bleibt es unverändert bis zu 230° C, an diesem Punkt wird es schwach gelblich. Erhitzt man weiter auf 300 bis 340° C, so wird es dunkelbraun, jedoch zeigt sich bei der Analyse kein plötzlicher Zerfall.

Es ist vollkommen explosionsfest und kann daher mit Sprengladungen ohne Zerfall detoniert werden.

Es greift die Metalle, wie Eisen, Blei usw., nicht an.

Sowohl in festem wie in flüssigem und dampfförmigem Zustand hat es die Fähigkeit, kleine Verätzungen auf der Haut hervorzurufen. Die geringste Konzentration, die fähig ist, auf die Nase einen Reiz auszuüben, ist nach Müller 0,1 mg pro m³. Die Unerträglichkeitsgrenze liegt bei 1 bis 2 mg pro m³ (Flury-Zernik). Das Tödlichkeitsprodukt ist 4000 (Müller).

### 3. Diphenylarsinbromid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > AsBr$ (Mol.-Gew. = 309)

Diese Substanz wurde im Jahre 1880 von La Coste und Michaelis[4]) dargestellt. Nach Steinkopf[5]) kann man sie im Laboratorium dadurch

---

[1]) Steinkopf u. W. Mieg, Ber. **53**, 1013, 1920.
[2]) Michaelis, Ann. **321**, 143, 1902.
[3]) Steinkopf u. Schwen, Ber. **54**, 1458, 1921.
[4]) La Coste u. Michaelis, Ann. **201**, 230, 1880.
[5]) Steinkopf u. Schwen, Ber. **54**, 1458, 1921.

erhalten, daß man 35 g Diphenylarsinoxyd mit mehr als einem Grammmolekül Bromwasserstoff 4 Stunden auf 115 bis 120° C erhitzt.

In der Industrie wird Diphenylarsinbromid nach einer analogen Methode hergestellt, wie sie oben zur Darstellung des Diphenylarsinchlorids beschrieben wurde, d. h. entweder durch Einwirkung von Arsentribromid auf Triphenylarsin bei 300 bis 350° C, oder mit der Methode der Diazotierung, indem man Chlorwasserstoff durch Bromwasserstoff ersetzt.

Es besteht aus weißen Kristallen mit einem Schmp. von 54 bis 56° C. Vom chemischen Gesichtspunkt aus zeigt es ein ähnliches Verhalten wie Diphenylarsinchlorid.

### 4. Diphenylarsincyanid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!AsCN$ (Mol.-Gew. = 255)

Diphenylarsincyanid wurde als Kampfstoff entweder allein oder in Mischung mit Diphenylarsinchlorid gegen Ende des Krieges (Juni 1918) angewandt.

Die Darstellung der Substanz erfolgt nach Norris[1]) durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Diphenylarsinchlorid in der Kälte:

$$(C_6H_5)_2AsCl + KCN = (C_6H_5)_2AsCN + KCl.$$

Nach neueren Untersuchungen[2]) soll jedoch die Darstellung des Diphenylarsincyanids auf diesem Wege nicht vorteilhaft sein, weil die Verbindung gegen alkalische Reagenzien, wie Natrium- oder Kaliumcyanid empfindlich ist.

In der Nachkriegszeit wurde eine andere Methode ausgearbeitet, mit der man auch Diphenylarsinchlorid darstellen kann, indem man entweder Diphenylarsinoxyd mit Cyanwasserstoffsäure oder auch Diphenylarsinchlorid oder -sulfid mit Cyaniden der Schwermetalle behandelt. Die Reaktion zwischen Cyanwasserstoffsäure und Diphenylarsinoxyd kann bei gewöhnlicher Temperatur[3]) oder unter Erhitzen auf 100° C während 2 Stunden im Bombenrohr[4]) durchgeführt werden. Sie läuft nach folgender Gleichung ab:

$$[(C_6H_5)_2As]_2O + 2HCN = 2(C_6H_5)_2AsCN + H_2O.$$

Die Reaktion mit den Schwermetallcyaniden wird durchgeführt, indem man entweder Diphenylarsinchlorid 3 Stunden lang mit trockenem, frisch hergestelltem Silbercyanid bei 150 bis 160° C, oder Diphenylarsinsulfid mit Quecksilbercyanid bei 160 bis 200° C behandelt[5]).

---

[1]) Norris, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 826, 1919.

[2]) Mc. Kenzie u. Wood, J. Ch. Soc. **117**, 406, 1920; Nenitescu, Antigaz, 1929, Heft II und III.

[3]) Mc Kenzie u. Wood, J. Ch. Soc. **117**, 413, 1920.

[4]) Steinkopf u. Schwen, Ber. **54**, 1460, 1921.

[5]) Morgan u. Vining, J. Ch. Soc. **117**, 777, 1920.

**Darstellung im Laboratorium.** Die Darstellung des Diphenylarsincyanids im Laboratorium kann durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Diphenylarsinchlorid erfolgen.

In einem Kolben von 50 bis 100 cm³ Inhalt löst man 4,5 g Kaliumcyanid in 20 bis 25 cm³ Wasser und fügt 15 g Diphenylarsinchlorid hinzu. Man erwärmt die Mischung auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln 2 bis 3 Stunden lang auf 60 bis 70° C. Es scheidet sich auf dem Boden des Kolbens ein Öl ab, das man mit Wasser wäscht und durch Abkühlen auskristallisiert. Das erhaltene Produkt wird durch wiederholte Destillation bei vermindertem Druck gereinigt. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute an Diphenylarsincyanid 80 bis 90% der theoretischen (Nekrassow).

Mit besserer Ausbeute kann man Diphenylarsincyanid nach der Methode von Steinkopf[1]) darstellen: In ein Glasrohr werden 10 g Diphenylarsinoxyd und 6 g wasserfreie Cyanwasserstoffsäure (d. h. rund das Fünffache der Theorie) gebracht. Man schmilzt das Rohr in der Flamme zu und erwärmt 2 Stunden auf 100°. Nach dem Abkühlen nimmt man den Rückstand mit Äther auf, destilliert den Äther ab und unterwirft das Restprodukt der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck (13 bis 15 mm).

**Industrielle Herstellung.** Diphenylarsincyanid wurde in Deutschland nach Norris dargestellt, indem man Diphenylarsinchlorid mit einer wässerigen konzentrierten Kaliumcyanidlösung auf 60° C erwärmte. Man wandte einen Überschuß von 5% Kaliumjodid an und rührte das Gemisch während der Reaktion fortlaufend.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Diphenylarsincyanid besteht aus farblosen Prismen, die einen stechenden und an bittere Mandeln erinnernden Geruch besitzen. Es schmilzt bei 35° C (Sturniolo), bei 32 bis 34° C (Mc Kenzie) und bei 31,5° C (Steinkopf); bei einem Druck von 21 mm Hg siedet es bei 213° C und bei 13,5 mm bei 200 bis 201° C. Bei einem Druck von 760 mm ist die Siedetemperatur nach der Dampfdruckkurve 377° C[2]). Das spez. Gew. ist 1,45.

Der Dampfdruck des Diphenylarsincyanids ist sehr gering, er beträgt bei 20° C nur 0,0002 mm Hg. Wegen dieses niederen Dampfdruckes muß man die Substanz in Form von kleinen Teilchen in der Luft zerstäuben, um im Gelände eine Wirkung zu erzielen. Dies erreicht man dadurch, daß man das Diphenylarsincyanid in Geschosse mit geeigneter Sprengladung abfüllt, welche imstande ist, die Substanz im Augenblick der Explosion in Dampfform überzuführen. Der Dampf kondensiert bei

---

[1]) Steinkopf, Ber. **54**, 1460, 1921.

[2]) Herbst, Kolloidchem. Beihefte **23**, 340, 1926.

Abkühlung zu ultramikroskopischen Teilchen. Durch diese feine Unterteilung erlangen die Kampfstoffe die Eigenschaft, weder von aktiver Kohle noch von chemischen Bindemitteln zurückgehalten zu werden. Einen guten Schutz erzielt man durch Einbringen von Watte- oder Filzschichten in die Filterbüchse.

Diphenylarsincynanid ist in Wasser wenig löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin.

Es ist eine ziemlich unbeständige Verbindung und hat das Bestreben, das dreiwertige Arsenatom in das fünfwertige zu verwandeln.

Durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zerfällt es langsam, entwickelt dabei Cyanwasserstoffsäure und verwandelt sich in Diphenylarsinoxyd (Schmp. 92 bis 93° C) nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2AsCN + H_2O = [(C_6H_5)_2As]O + HCN.$$

Dieser Zerfall verläuft in warmem Wasser oder bei Einwirkung von Alkalien in wässeriger oder alkoholischer Lösung rascher.

Die Umwandlung des Diphenylarsincyanids in Diphenylarsinoxyd vollzieht sich auch dann, wenn man Diphenylarsincyanid im Wasserdampf destilliert, oder wenn man versucht, es bei vermindertem Druck (100 mm Hg) zu destillieren. Dieses Oxyd besteht aus Kristallen, die in Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich sind.

Durch Einwirkung von Chlor auf Diphenylarsincyanid in benzolischer Lösung erhält man eine Verbindung, die bei 115° C schmilzt. Wie aus den bis jetzt bekannten Ergebnissen hervorgeht (Mc Kenzie), scheint dies das Anhydrid der Tetraphenyltetrachlorarsinsäure von der Formel $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$ zu sein. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$(C_6H_5)_2AsCN + Cl_2 = (C_6H_5)_2As \cdot CN \cdot Cl_2,$$

$$(C_6H_5)_2AsCN \cdot Cl_2 + H_2O = (C_6H_5)_2AsCl_2 \cdot OH + HCN,$$

$$2(C_6H_5)_2AsCl_2 \cdot OH \longrightarrow H_2O + (C_6H_5)_2As \cdot Cl_2{-}O{-}Cl_2As{-}(C_6H_5)_2.$$

Diese Verbindung raucht an der Luft. In Wasser gelöst, scheidet sie beim Abkühlen Diphenylarsinsäure ab.

Diphenylarsincyanid wird in der Wärme auf dem Wasserbad durch Salpetersäure oder durch 2%iges Wasserstoffsuperoxyd, in der Kälte durch Bromwasser zur Diphenylarsinsäure oxydiert von der Formel $(C_6H_5)_2AsOOH$. Diese besteht aus nadelförmigen Kristallen mit einem Schmp. von 175° C. Die Alkalisalze dieser Säure sind leicht löslich, die des Eisens bilden ein weißes Pulver, das beim Erwärmen zerfällt[1]).

Läßt man Methyljodid 6 Stunden lang auf Diphenylarsincyanid im Bombenrohr bei 100° C einwirken, so erhält man Diphenyldimethylarsinjodid und -trijodid.

---

[1]) G. Sturniolo u. G. Bellinzoni, Boll. Ch. Farm. **58**, 409, 1919; Gazz. Chim. It. **49**, 326, 1919.

Die geringste Konzentration an Diphenylarsincyanid, die mit dem Geruch noch feststellbar ist, beträgt nach Lindemann 0,01 mg pro $m^3$ und nach Meyer 0,005 mg pro $m^3$.

Die Unerträglichkeitsgrenze liegt bei 0,25 g pro $m^3$ Luft (Flury). Das Tödlichkeitsprodukt ist 4000 (Müller).

## C. Heterocyclische Arsine

Die Untersuchung der heterocyclischen Verbindungen des Arsens (die das Arsenatom im Kern enthalten) begann erst während des Krieges 1914—1918 und führte zur Entdeckung von Substanzen, die in ihrer Kampfstoffwirkung den aromatischen Arsinen ebenbürtig, teilweise sogar überlegen sind. Von diesen Substanzen verdient wegen seiner einfachen Herstellung das Adamsit besonderes Interesse.

Diese Substanz, die auch unter dem Namen „Diphenylaminarsinchlorid" bekannt ist, hat folgende Strukturformel:

Cl | As … N | H

die durch die Bildungsweise aus Arsentrichlorid und Diphenylamin bestätigt wird:

$$HN\langle(C_6H_5)_2 + \frac{Cl}{Cl}{>}As-Cl = HN\langle(C_6H_4)_2\rangle As-Cl + 2\,HCl.$$

In Analogie mit anderen Substanzklassen ähnlicher Konstitution, wie z. B. Phenazin (I) und Phenoxazin (II):

I (N … N) II (H–N … O)

wird sie genauer „Dihydrophenarsazinchlorid“ oder kürzer Phenarsazinchlorid genannt.

In jüngster Zeit wurden[1]) verschiedene analoge und homologe Verbindungen des Phenylarsazinchlorids untersucht. Unter diesen verdient das Phenarsazinbromid Beachtung, das durch Einwirkung von Arsentribromid auf Diphenylamin[2]) erhalten wird, ferner das Phenarsazinjodid[3]), das Phenarsazinfluorid[4]) und das Phenarsazincyanid[5]).

Alle diese Verbindungen besitzen ähnliche giftige Eigenschaften wie das Phenarsazinchlorid.

Außerdem sind andere Substanzen vom Typ der Phenarsazinderivate dargestellt worden. So zuerst von Lewis[6]) und dann von Turner[7]) das Chlorid des Phenoxarsazin von der Formel:

Cl
As
O

und von Kalb[8]) das Chlorid des Arsanthren:

Cl
As
As
Cl

Diese beiden Verbindungen sind in ihren Eigenschaften dem Phenarsazinchlorid sehr ähnlich, besitzen jedoch die Unannehmlichkeit, daß ihre Herstellung umständliche Verfahren erfordert.

---

[1]) Burton u. Gibson, J. Ch. Soc. 1924, S. 2275; 1926, S. 464; C. Nenitescu, Antigaz, 1929, Heft II—III.

[2]) Bayer, D. R.-P. 281049.

[3]) Rasuwajew u. Benediktow, Ber. **63**, 346, 1930.

[4]) Gibson und Mitarb., Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **49**, 1006, 1930.

[5]) Gryskiewicz und Mitarb., Bull. Soc. Chim. **41**, 1323, 1927.

[6]) Lewis, J. Am. Ch. Soc. **43**, 892, 1921.

[7]) Turner, J. Ch. Soc. **127**, 544, 1925.

[8]) Kalb, Ann. **423**, 63, 1921.

### 1. Phenarsazinchlorid (Adamsit), $HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}AsCl$
(Mol.-Gew. = 277,5)

Nach Hanslian ist diese Substanz im Jahre 1915 von Wieland in Deutschland dargestellt worden und unabhängig von diesem im Januar 1918 von Adams, woher die Substanz den Namen Adamsit erhielt. Jedoch muß den Engländern und Amerikanern das Verdienst zugeschrieben werden, die Bedeutung dieser Substanz als Kampfstoff erkannt und die chemischen sowie die biologischen Eigenschaften eingehend untersucht zu haben.

**Darstellung im Laboratorium**[1]**.** Man erhält es auf einfache Art und Weise aus Diphenylaminchlorhydrat und Arsentrioxyd nach der Methode von Contardi:

$$2\,(C_6H_5)_2NH \cdot HCl + As_2O_3 = 3\,H_2O + 2\,HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}AsCl.$$

In eine Porzellanschale von 300 m³ Inhalt bringt man 42 g Diphenylamin mit 21 cm³ Salzsäure (Dichte 1,19) und erwärmt unter dauerndem Umrühren bis zur Vertreibung des Wassers. Man erhält so ein weißes Pulver aus Diphenylaminchlorhydrat. Man trocknet es 2 bis 3 Stunden bei 50 bis 60° C, mischt es dann mit 25 g Arsentrioxyd und bringt es unter dauerndem Rühren zum Schmelzen. Wenn die ganze Masse geschmolzen ist, setzt man das Erwärmen fort und läßt die Temperatur langsam ansteigen. Bei 140° C wird die Reaktion lebhaft und es entweicht Wasserdampf. Nach 3 bis 4 Stunden steigt die Temperatur auf 200° C und die Wasserdampfentwicklung hört auf; die Reaktion kann dann als beendet angesehen werden. Das erhaltene Produkt reinigt man durch Kristallisation aus Xylol. Nahezu theoretische Ausbeute.

**Industrielle Herstellung**

**Amerikanische Methode.** Der Herstellungsprozeß von Phenarsazinchlorid, wie ihn die Amerikaner in den Anlagen von Edgewood anwenden, benutzt die Reaktion zwischen Diphenylamin und Arsentrichlorid:

$$(C_6H_5)_2NH + AsCl_3 = HN(C_6H_4)_2AsCl + 2\,HCl.$$

Verlauf der Herstellung. Ein großer doppelwandiger Kessel wird mit einem Rückflußkühler und einem Rührer versehen. In diesen bringt man zuerst 642 kg Diphenylamin und erwärmt auf 150° C, dann fügt man 730 kg Arsentrichlorid zu (d. h. 10% mehr als die Theorie erfordert) und setzt das Erwärmen 5 Stunden lang fort. Während des Ablaufes der Reaktion steigt die Temperatur auf 250° C und es entweichen große

[1]) Contardi, Giorn. Ch. Appl. 1, 11, 1920.

Mengen von Chlorwasserstoff, die durch den Kühler gehen und in einem besonderen Absorptionsturm von Wasser absorbiert werden. Nach beendeter Reaktion wird das Produkt in ein mit Wasser gefülltes Bassin gebracht, wo es gewaschen wird. Dann wird es zentrifugiert und bei 30° C getrocknet. Ausbeute 80%.

**Italienisches Verfahren.** Contardi schlug schon während des Krieges ein Verfahren vor, das viel einfacher ist als das oben beschriebene Verfahren der Amerikaner. Bei Untersuchung eines neuen Herstellungsprozesses für Diphenylamin beobachtete er, daß das Chlorhydrat dieser Base bei einer Temperatur wenig oberhalb 100° C vollständig in Salzsäure und Diphenylamin dissoziiert. Er glaubte daher, die Dissoziation zur Darstellung von Phenarsazinchlorid verwenden zu können, d. h. von Arsentrioxyd und Diphenylaminchlorhydrat statt von Arsentrichlorid und Diphenylamin ausgehen zu können. Die Gleichung dieser Reaktion ist folgende:

$$2(C_6H_5)_2NH—HCl + As_2O_3 = 3H_2O + 2HN{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}As \cdot Cl.$$

Zur Herstellung von Phenarsazinchlorid nach dieser Methode genügt es, Diphenylaminchlorhydrat mit Arsentrioxyd zu mischen und das Ganze auf 130° C zu erwärmen. Wenn die Masse geschmolzen ist, läßt man die Temperatur langsam auf 200° C steigen, und wenn das Entweichen des Wassers aufhört, ist die Reaktion beendet.

Ausbeute 95% der theoretischen.

Abb. 17 zeigt ein Schema der Anlage, wie sie von Contardi zur industriellen Herstellung von Phenarsazinchlorid vorgeschlagen wurde.

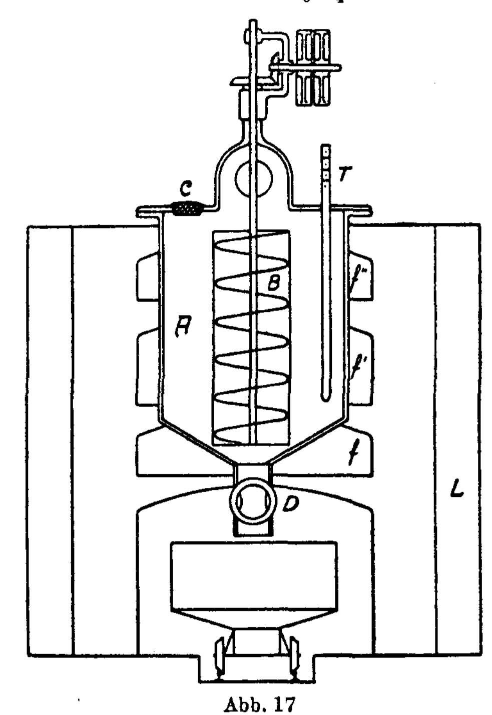


Abb. 17

Die Reaktion erfolgt in einem gußeisernen Kessel *A*, in dem sich ein schraubenförmiger Rührer *B* befindet, welcher der Lösung eine nach oben steigende Bewegung erteilt und so eine gleichmäßige Verteilung der

in der Flüssigkeit suspendierten festen Teilchen erzielt. Der Kessel ist oben mit einem Deckel verschlossen, in dessen mittlerem Teil sich das Zahnradgetriebe des Rührers befindet und die Einwurföffnung $C$, durch die das Diphenylaminchlorhydrat und Arsentrioxyd aus dem darüberliegenden Trichter eingebracht wird. In diesem Deckel befindet sich auch eine Hülse für das Thermometer $T$, das die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit anzeigt. Am Boden dieses Kessels befindet sich ein Rohr von 10 cm Durchmesser, das mit einem Hahn $D$ verschlossen ist, der erlaubt, das gebildete Produkt zu entnehmen. Der Kessel ist mit Mauerwerk $L$ umgeben. Die Erwärmung erfolgt durch die drei Heißluftkanäle $f$, $f'$, $f''$.

Mit einer Anlage von vier Kesseln, wie sie oben beschrieben ist, erlaubt diese Methode die Herstellung von sechs Tonnen Phenarsazinchlorid in 24 Stunden.

Dieser neue Prozeß unterscheidet sich vor allem von dem amerikanischen dadurch, daß er eine bemerkenswerte Ersparnis an Salzsäure (mehr als zwei Drittel) und an Arsentrioxyd zuläßt, daß überdies die Darstellung des Arsentrichlorids unnötig wird und daß damit alle Schwierigkeiten wegfallen, die mit dem Aufarbeiten und der Handhabung großer Mengen arsenhaltiger Produkte verbunden sind, Schwierigkeiten, die unvermeidlich sind, wenn man nach dem amerikanischen Verfahren arbeitet.

**Physikalische und chemische Eigenschaften.** Phenarsazinchlorid ist als Rohprodukt eine feste, kristalline Masse, von dunkelgrüner, manchmal brauner Farbe. Man kann sie durch Kristallisation oder besser durch Sublimation im Vakuum rein erhalten. Sie ist dann leicht kanariengelb, mit einem Schmp. von 193 bis 195° C. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie praktisch geruchlos. Die Siedetemperatur ist, aus der Dampfdruckkurve berechnet, 410° C. Die spez. Wärme ist 0,268; die Verdampfungswärme 54,8 cal.

Die Flüchtigkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein. Der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

| Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg | Temperatur °C | Dampfdruck mm Hg |
|---|---|---|---|
| 0 | $5 \cdot 10^{-16}$ | 100 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 20 | $2 \cdot 10^{-13}$ | 150 | 0,003 |
| 40 | $2 \cdot 10^{-11}$ | | |

Das spez. Gew. ist bei 20° C 1,648.

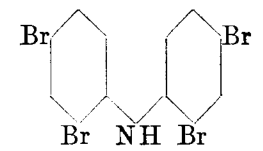
Es ist praktisch unlöslich in Wasser; wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol usw. Es ist auch un-

löslich in Phosgen und bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach löslich in Tetrachlorkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv kirschroter Färbung.

### Verhalten gegen chemische Reagenzien

**Mit Wasser.** Zum Gegensatz zu früher beschriebenen Arsenverbindungen wird es durch Wasser sehr langsam und nur bei erhöhter Temperatur hydrolysiert. Hierbei bildet sich eine dunkelorangerote Substanz, deren chemische Konstitution noch nicht ganz bekannt ist.

**Mit Brom.** Durch die Einwirkung von Brom auf Phenarsazinchlorid in acetonischer Lösung erhält man ein Bromderivat, gleichzeitig aber findet ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Tetrabromdiphenylamin statt von der Formel[1]):




**Mit Salzsäure.** Behandelt man Phenarsazinchlorid bei einer Temperatur von 160° C mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so zerfällt es in Arsentrichlorid und Diphenylamin nach der Gleichung[2]):

$$HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}AsCl + 2\,HCl = HN(C_6H_5)_2 + AsCl_3.$$

**Mit Jodwasserstoff.** Behandelt man Phenarsazinchlorid auf dem Wasserbad mit einer wässerigen Lösung von Jodwasserstoff, so bildet sich wie im vorigen Falle Diphenylamin nach der Gleichung[3]):

$$HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}AsCl + 2HJ = HN(C_6H_5)_2 + AsClJ_2.$$

**Mit Alkalien.** Phenarsazinchlorid reagiert mit Alkalien unter Bildung von Phenarsazinoxyd nach der Gleichung:

$$2HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}AsCl + H_2O = 2HCl + (HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}As)_2O.$$

Dieses Oxyd besteht aus farblosen Schüppchen mit einem Schmp. oberhalb 350° C. Es ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In der Wärme reagiert es mit Alkoholen und Phenolen. Es ist ein kräftiger Reizstoff.

---

1) L. Elson u. C. Gibson, J. Ch. Soc. 1929, S. 1080.
2) O. Seide u. Gorski, Ber. **62**, 2187, 1929.
3) G. Rasuwajew, Ber. **64**, 2860, 1931.

**Mit Ammoniak.** Wenn man einen Strom trockenen Ammoniaks durch eine Lösung von Phenarsazinchlorid in Xylol leitet, erhält man eine Verbindung von der Formel:

$$(HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}As)_3N,$$

Triphenarsazinamin genannt. Sie schmilzt bei 295 bis 300° C.

**Mit Oxydationsmitteln.** Oxydationsmittel reagieren mit Phenarsazinchlorid in der Weise, daß das dreiwertige Arsenatom in das fünfwertige übergeht. Wenn man Wasserstoffsuperoxyd auf Phenarsazinchlorid einwirken läßt, so erhält man z. B. Phenarsazinsäure von der Formel:

$$HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}As{\lessgtr}^{OH}_{O}.$$

Mit Salpetersäure bleibt jedoch unter bestimmten Bedingungen das Arsenatom dreiwertig und es treten eine oder zwei $NO_2$-Gruppen in das Molekül ein. Der Eintritt dieser Gruppen erfolgt in ortho- oder para-Stellung zur NH-Gruppe[1]). Diese Nitroderivate besitzen nach Libermann[2]) eine energische Reizwirkung.

**Mit Natriumcyanid.** Phenarsazinchlorid bildet mit methylalkoholischer Lösung von Natriumcyanid nicht Phenarsazincyanid, sondern den entsprechenden Methylester von der Formel:

$$HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}As{-}OCH_3.$$

Diese Substanz schmilzt bei 194° C. Mit Wasser erwärmt geht sie in das Phenarsazinoxyd über.

Phenarsazincyanid wurde von Gryskiewicz[3]) dargestellt durch Einwirkung von Silbercyanid auf Phenarsazinchlorid. Diese Cyanverbindung besteht aus gelblich-weißen Kristallen, die bei 227° C unter Zerfall schmelzen. Vom Gesichtspunkt der militärischen Anwendung aus gesehen besitzt die Substanz eine heftigere Kampfstoffwirkung als Diphenylarsincyanid. Sie besitzt jedoch den Nachteil, gegen Erwärmen und Detonierung weniger stabil zu sein[4]).

**Mit Grignardschem Reagens.** Durch die Einwirkung des Grignardschen Reagens auf Phenarsazinchlorid bildet sich das entsprechende Alkyl- oder Arylderivat von der Formel[5]):

$$HN{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}As{-}R.$$

---

1) Wieland u. Rheinheimer, Ann. **423**, 7, 1921.

2) G. Libermann, Ximia i Tecnologia Otravliajuscix Vescestv, S. 286. Moskau 1931.

3) Gryskiewicz, Bull. Soc. Chim. **41**, 1323, 1927.

4) U. Müller, Militär-Wochenblatt **21**, 757, 1931.

5) Aeschlimann, J. Ch. Soc. **129**, 413, 1927.

Interessant ist das Verhalten des Phenarsazinchlorids beim Erwärmen. Sobald nämlich die Substanz bis auf 193 bis 194° C erwärmt wird, beginnt sie zu schmelzen. Nach dem Schmelzen bleibt sie bis 320° C unverändert. Bei dieser Temperatur wechselt sie die Farbe und wird dunkelbraun. Wenn das Erwärmen nur kurze Zeit geschieht, kann es bis auf 370° C fortgesetzt werden, ohne daß die Substanz irgendeinen Zerfall erleidet. Kühlt man vorsichtig ab, so erstarrt sie zu einer kristallinen Masse, deren Farbe viel dunkler ist als die der Originalsubstanz.

Bei Verwendung im Felde ist es nicht notwendig, die Substanz rein zu benutzen, da festgestellt wurde, daß das rohe Produkt praktisch die gleichen Resultate liefert wie das reine Produkt.

Nach Müller ist die geringste Konzentration, die fähig ist, eine Reizwirkung hervorzurufen, 0,1 mg/m³. Die Unerträglichkeitsgrenze liegt bei 0,4 mg pro m³ Luft.

## Analysen der Arsenverbindungen

**Nachweis.** Der Nachweis der Arsenverbindungen kann ausgeführt werden unter Verwendung einer der verschiedenen Methoden, die für die Untersuchung arsenhaltiger Verbindungen zur Verfügung stehen. Von ihnen werden folgende bei Untersuchungen dieser Art häufig verwendeten Methoden beschrieben:

**Gutzeitsche Methode, verbessert von Sanger und Black**[1]**.** Der Nachweis von Arsenverbindungen mit dieser Methode benutzt den Farbumschlag von weiß nach braun, den ein mit Quecksilberchlorid getränktes Papier erleidet, wenn es der Wirkung von Arsenwasserstoff ausgesetzt wird. Um mit diesem Papier Arsenverbindungen nachzuweisen, muß man sie zuerst mit einer der allgemeinen Zerfallsmethoden (siehe S. 234) in Arsentrioxyd verwandeln und dann dieses Anhydrid zu Arsenwasserstoff reduzieren, das dann mit dem Papier von Gutzeit nachgewiesen werden kann. Die Darstellung des Reaktionspapieres erfolgt in der Weise, daß man einen Papierstreifen wiederholt (vier- bis fünfmal) in eine 5%ige wässerige Lösung von Quecksilberchlorid eintaucht und bei Zimmertemperatur trocknen läßt. Die so erhaltenen Papiere müssen unter Ausschluß von Licht in einem verschlossenen Gefäß mit Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden, weil sie gegen Licht und Feuchtigkeit empfindlich sind.

---

[1]) Sanger u. Black, J. Soc. Ch. Ind. **26**, 1115, 1907; Z. anorg. Ch. **58**, 121, 1908.

Man geht folgendermaßen vor:

Man nimmt eine gegebene Menge Prüfsubstanz und unterwirft sie nach der Methode von Ewins (siehe S. 234) dem Zerfall; die Flüssigkeit, welche das Arsentrioxyd enthält, wird mit Zink und Salzsäure reduziert, wobei man einen Apparat benutzt, wie er in Abb. 18 abgebildet ist. Eine Flasche von rund 30 $cm^3$ Inhalt wird mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein kleiner Trichter führt, der bis auf 1 mm auf den Flaschenboden herunterreicht, während durch die andere ein doppeltgebogenes Rohr führt, das mittels eines Gummistopfens mit einem anderen Röhrchen verbunden ist, das eine Glaskugel von rund 12 mm Durchmesser trägt. In diese Kugel wird über Schwefelsäure getrocknete Baumwolle hineingetan, die dazu dient, den Staub zurückzuhalten, während in das Glasrohr ein Streifen Reaktionspapier gesteckt wird. Zur Reduktion beschickt man die Flasche mit 3 g Zink und läßt durch den Trichter 15 $cm^3$ verdünnte Salzsäure (1 : 6) fließen. Man läßt den Wasserstoff rund 10 Minuten entweichen und sieht nach, ob das Reaktionspapier eine Farbänderung erleidet. Ist dies der Fall, so muß man auf Verunreinigungen der Reagenzien mit Arsen schließen. Dann fügt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzu. Wenn Arsen zugegen ist, bilden sich auf dem Papier innerhalb weniger Minuten gelbbraune Flecken, die je nach der Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs mehr oder weniger dunkel getont erscheinen.

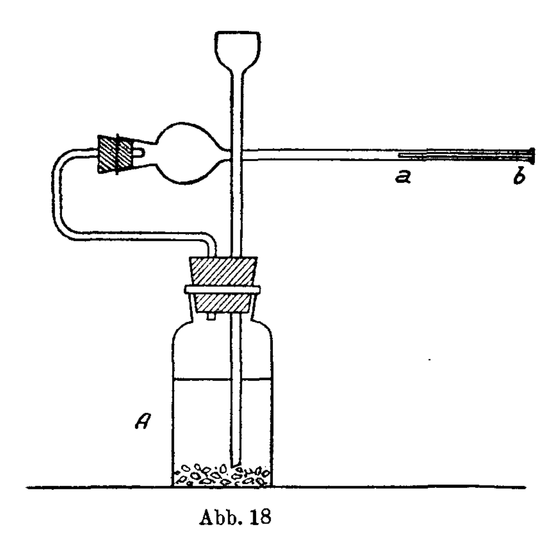


Abb. 18

Die Nachweisgrenze ist 0,00008 mg $As_2O_3$. Die Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung von Arsenverbindungen verwendet werden.

**Reagens von Bougault**[1]. Der Nachweis der Arsenverbindungen mit diesem Reagens beruht auf der Bildung einer braunen Färbung oder eines braunen Niederschlags, der auftritt, wenn die Verbindungen mit unterphosphoriger Säure zur Reaktion gebracht werden.

[1]) Bougault, J. Pharm. Ch. **26**, 13, 1907.

Das Reagens von Bougault stellt man folgendermaßen her: Man löst in der Wärme 10 g Hypophosphit in 10 g Wasser, füllt mit Salzsäure (Dichte = 1,17) auf 100 $cm^3$ auf, läßt stehen und dekantiert, um das Natriumchlorid, das sich abgesetzt hat, abzutrennen. Man fügt dann zur Erhöhung der Empfindlichkeit auf je 10 $cm^3$ der Lösung 1 bis 2 Tropfen n/10 Jodjodkalilösung hinzu.

Beim Gebrauch des Reagens fügt man 1 bis 2 $cm^3$ der zu untersuchenden Lösung zu 5 $cm^3$ Reagens, erwärmt zuerst schwach und dann bis zum Sieden 15 bis 60 Minuten auf dem Wasserbad. In Gegenwart von Arsenverbindungen erhält man eine Färbung oder einen Niederschlag mit einer Tonung von orangebraun bis braunschwarz, je nach der Menge Arsen, die in der zu prüfenden Substanz vorhanden ist.

Für einige Kampfstoffe sind außerdem spezielle Methoden ausgearbeitet worden, so für die aliphatischen Arsine:

**Methode mit Schwefelwasserstoff**[1]**.** Diese Nachweismethode für die aliphatischen Arsine — Methylarsindichlorid, Äthylarsindichlorid und $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid — besteht darin, daß man die Arsine mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es scheidet sich infolge der Bildung der entsprechenden Arsinsulfide ein weißer Niederschlag ab[2].

$$R{-}AsCl_2 + H_2S = 2\,HCl{-}AsS.$$

Um diese Reaktion praktisch auszuführen, behandelt man 1 bis 2 $cm^3$ wässeriger oder alkoholischer Lösung der zu prüfenden Substanz mit 2 bis 3 Tropfen wässeriger Schwefelwasserstofflösung. In Gegenwart von Arsinchloriden tritt in wenigen Sekunden eine Opaleszenz auf, oder es scheidet sich, je nach der Konzentration der Arsinchloride in der Probe, ein weißer amorpher Niederschlag ab.

Die Empfindlichkeit ist 0,02 bis 0,05 mg Arsinchlorid. Man fand, daß diese Reaktion empfindlicher ist, wenn die Arsinchloride in wässeriger statt in alkoholischer Lösung vorliegen.

In Gegenwart von $\beta$-Chlorvinylarsindichlorid vermeide man einen Überschuß an Schwefelwasserstoff.

**Methode mit Mercuronitrat.** Die aliphatischen Arsinchloride können auch nachgewiesen werden, indem man ihr verschiedenes Verhalten bei der Reaktion mit Mercuronitratlösung untersucht.

Methylarsindichlorid bildet einen grauschwarzen Niederschlag.

Äthylarsindichlorid bildet einen weißen Niederschlag, der rasch in grau übergeht.

$\beta$-Chlorvinylarsindichlorid bildet einen rein weißen Niederschlag.

---

[1] S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. **77**, 285, 1929.
[2] A. Baeyer, Ann. **107**, 279, 1858.

Diese Reaktionen der aliphatischen Arsine mit Mercuronitrat sind weniger empfindlich als die mit Schwefelwasserstoff (Nametkin), jedoch erlauben sie andererseits, die aliphatischen Arsinchloride voneinander zu unterscheiden.

**Quantitative Bestimmung.** Die quantitative Bestimmung der Kampfstoffe, die Arsen enthalten, erfolgt im allgemeinen so, daß man die Substanz mit einer der üblichen Methoden zerlegt, und dann das Arsen entweder gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt.

**Methode nach dem deutschen Arzneibuch.** Man läßt die Substanz (0,2 bis 0,3 g) mit 10 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure und 1 $cm^3$ rauchender Salpetersäure in einem enghalsigen Jenaer Kolben von 100 $cm^3$ kochen, kühlt ab und fügt 50 $cm^3$ Wasser hinzu, dampft ein und wiederholt die Behandlung wie oben. Wenn die Lösung abgekühlt ist, werden nun nacheinander 10 $cm^3$ Wasser, 2 g Kaliumjodid und eine genügende Menge Wasser hinzugetan, um den Niederschlag aufzulösen. Nach etwa 30 Minuten titriert man das in Freiheit gesetzte Jod, ohne irgendeinen Indikator anzuwenden.

**Methode Ewins**[1]**.** Man mischt 0,1 bis 0,2 g Substanz in einem Kjeldahlkolben von 300 $cm^3$ mit 10 g Kaliumsulfat, 0,2 bis 0,3 g Stärke und 20 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure. Das Ganze wird zuerst 10 bis 15 Minuten mäßig und dann 4 Stunden heftig bis zum vollkommenen Zerfall über einer Bunsenflamme erwärmt. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, in einen Kolben von 350 $cm^3$ gefüllt und mit Natronlauge nach einem Lackmuspapier alkalisch gemacht. Man kühlt auf 30 bis 40$^0$ ab, fügt tropfenweise Schwefelsäure zu, bis die Lösung schwach sauer ist, und eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung, bis die Lösung alkalisch ist, dann noch einen Überschuß von 5 bis 10 $cm^3$. Die arsenige Säure, die sich gebildet hat, wird mit Jodlösung titriert, als Indikator dient Stärke.

**Methode nach Robertson**[2]**.** Die Methode läßt sich schematisch in folgende Stufen unterteilen:

a) Angriff der Substanz mit Nitriersäure;

b) Vertreiben der nitrosen Verbindungen mit Ammonsulfat;

c) Titration des gebildeten Arsenits mit Jod.

In einen kleinen Erlenmeyerkolben wiegt man 0,2 g Substanz ein und erwärmt 1 Stunde mit 5 $cm^3$ konzentrierter Schwefelsäure und

[1]) Ewins, J. Ch. Soc. **109**, 1355, 1916.

[2]) Robertson, J. Am. Ch. Soc. **43**, 182, 1921.

1 cm³ rauchender Salpetersäure, kühlt das Kölbchen vorsichtig ab, fügt weitere 10 bis 15 Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt das Ganze noch 5 Minuten, bis zum vollständigen Zerfall. Alsdann fügt man 1 g festes Ammonsulfat hinzu, schüttelt den Inhalt des Kölbchens bis zum vollständigen Entweichen des Stickstoffs, kühlt ab und verdünnt mit Wasser auf 60 bis 70 cm³.

Zu der Mischung fügt man dann 1 g Kaliumjodid und einige poröse Tonstückchen. Man gibt auf die Öffnung des Kölbchens eine birnenförmige Glasblase und konzentriert die Lösung auf 40 cm³ ein. Dann vertreibt man die Färbung des in Freiheit gesetzten Jods mit n/100 Thiosulfatlösung und verdünnt die Lösung mit kaltem Wasser auf 100 bis 120 cm³, gießt das Ganze in einen Kolben von 500 cm³, der 50 cm³ 4 n Natriumcarbonatlösung enthält, und neutralisiert die restliche Säure mit einem kleinen Überschuß an Natriumbicarbonat. Man fügt Stärkelösung hinzu und titriert das anwesende Arsen mit Jod.

**Methode Rogers**[1]. Diese Methode beruht auf dem Zerfall der Arsenverbindung mit Salpetersäure und Ammoniumpersulfat und auf der Titration des Jods, das beim Zusatz von Kaliumjodid entsteht.

Man nimmt rund 0,5 g genau gewogene Substanz, bringt sie in einen Kolben von 500 cm³ und fügt noch 10 cm³ Wasser und 5 cm³ Salpetersäure hinzu. Man erwärmt und setzt Ammoniumpersulfat zu, bis die Lösung klar wird.

Wenn der Inhalt des Kolbens hartnäckig eine gelbliche Farbe behält, was darauf hindeutet, daß die Substanz schwer zerfällt, so läßt man mit wenigen cm³ Wasser und einigen Gramm Ammoniumpersulfat einige Minuten aufkochen.

Man verdünnt dann die Lösung mit 100 cm³ Wasser, behandelt mit rund 5 cm³ reiner gesättigter Lösung von saurem Natriumammoniumphosphat und fügt einen Überschuß (ungefähr 40 cm³) Magnesiamischung hinzu. Wenn sich ein Niederschlag bildet, löst man ihn mit verdünnter Salpetersäure. Dann erhitzt man zum Sieden, fügt einen Überschuß Ammoniak hinzu, und läßt etwa 2 Stunden stehen. Man filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak aus und löst ihn dann mit 70 cm³ verdünnter Salzsäure (3 : 2).

Zur erhaltenen salzsauren Lösung gibt man dann 3 g Kaliumjodid, das in 6 cm³ Wasser gelöst ist, und 70 cm³ Wasser.

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit Thiosulfat titriert. Für einige Kampfstoffe sind auch spezielle Methoden veröffentlicht, von denen folgende angeführt werden sollen:

---

[1]) Rogers, Canadian Ch. J. **3**, 398, 1919.

**Bestimmung von Methylarsindichlorid.** Für diese Bestimmung kann man eine von Uhlinger und Cook[1]) angegebene Methode anwenden:

Man nimmt 5 cm³ des zu prüfenden Methylarsindichlorids, behandelt mit 200 cm³ Wasser und neutralisiert mit Lackmus als Indikator die Salzsäure, die durch die Hydrolyse entsteht. Dann fügt man Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit n/10 Jodjodkalilösung.

**Bestimmung des β-Chlorvinylarsindichlorids.** Diese Bestimmung wird im allgemeinen nach der Methode Lewis-Perkins[2]) ausgeführt.

Sie benutzt den Zerfall, den β-Chlorvinylarsindichlorid erleidet, wenn man es unterhalb 37° C mit einer 15%igen Natronlauge behandelt, wobei es quantitativ Acetylen entwickelt.

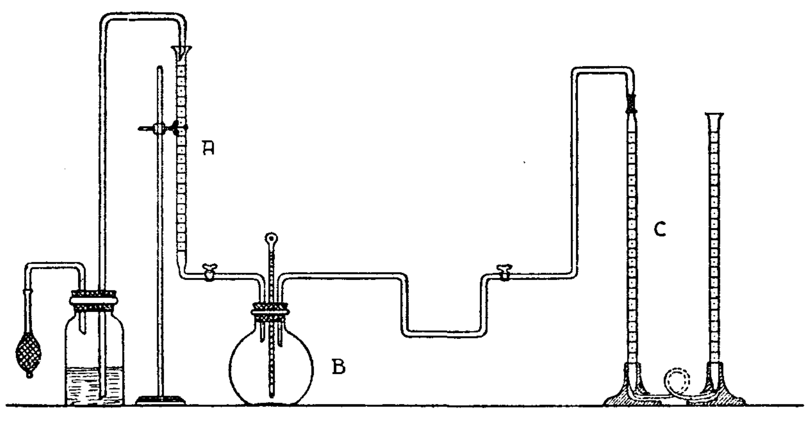



Abb. 19

Man wiegt 0,2 bis 0,4 g Substanz in den Kolben *B* (Abb. 19) von 50 cm³ Inhalt ein. Dann läßt man mit Hilfe der Bürette *A* 5 cm³ 15%ige Natronlauge zufließen und bringt die Temperatur der Flüssigkeit im Kolben auf rund 37° C. Der Zerfall ist nach viertelstündigem Schütteln vollständig. Man liest das Volumen des gebildeten Acetylens an der Bürette *C* ab und schließt daraus auf die Menge an Chlorvinylarsindichlorid, die in der zu prüfenden Substanz zugegen ist. Das U-Uhr enthält 15%ige Natronlauge und dient dazu, den vollständigen Zerfall der Substanz sicherzustellen.

**Bestimmung der Chlorvinylarsine.** Zur Bestimmung der einzelnen Fraktionen der Chlorvinylarsine, die in einer gegebenen Substanzprobe

[1]) Uhlinger u. Cook, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 105, 1919.
[2]) Lewis u. Perkins, ebenda **15**, 290, 1923.

vorhanden sind, ist die von Brinton[1]) vorgeschlagene Methode zu verwenden. Diese Methode benutzt schematisch folgende Reaktionen:

Kaltes Wasser hydrolysiert

3 Atome Chlor aus Arsentrichlorid,
2 „ „ „ β-Chlorvinylarsindichlorid,
1 „ „ „ β, β'-Dichlordivinylarsinchlorid.

Durch langes Erwärmen mit alkoholischer Sodalösung werden alle angegriffen, wobei alle vier Verbindungen je drei Moleküle Natriumchlorid bilden.

In einer Lösung von verdünnter Salzsäure oxydiert Natriumbromid das Arsen des Arsentrichlorids und das des β-Chlorvinylarsindichlroids zum fünfwertigen Arsen.

Durch mäßiges Erwärmen mit 15%iger Natronlauge werden entweder β-Chlorvinylarsindichlorid oder β, β'-Dichlordivinylarsinchlorid — während das Trichlortrivinylarsin nicht reagiert — unter Bildung von Natriumarsenit angegriffen, das angesäuert mit Natriumbromid titriert werden kann.

**Bestimmung des Phenylarsindichlorids.** Bei diesem Nachweis kann man die Methode von Fleury[2]) benutzen, die darin besteht, daß man die zu prüfende Verbindung mit Wasser hydrolysiert und das gebildete Oxyd mit Jodlösung titriert. Es findet folgende Reaktion statt.

$$C_6H_5{-}AsCl_2 + J_2 + 3\,H_2O = C_6H_5As\begin{matrix}\diagup OH\\ = O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2\,HJ + 2\,HCl.$$

Man behandelt eine genau abgewogene Menge von Phenylarsindichlorid mit Wasser und Alkohol und titriert dann ohne jeden Bicarbonatzusatz mit einer n/10 Jodlösung, bis die Gelbfärbung erscheint. Die Zahl der angewandten $cm^3$ Jodlösung ergibt mit 0,011 15 multipliziert die Menge an Phenylarsindichlorid in Gramm, die in der zu untersuchenden Probe vorhanden sind.

**Bestimmung von Diphenylarsinchlorid.** Die häufig gebrauchte Methode von Fleury beruht auf dem gleichen Prinzip, das oben beim Phenylarsindichlorid beschrieben wurde. Jedoch muß die Titration in einer Lösung von Benzol oder Chloroform — abgesehen von der wässerig-alkalischen Lösung — und in Gegenwart von Natriumbicarbonat ausgeführt werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt und

---

[1]) Chemical Warfare Comunication 1923, siehe J. Ind. Eng. Ch. **15**, 290, 1923.

[2]) P. Fleury, Bull. Soc. Chim., 4. S., **27**, 490 u. 699, 1920.

die Diphenylarsinsäure in Lösung gebracht wird, die sich nach folgender Reaktion bildet:

$$(C_6H_5)_2AsCl + J_2 + 2H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2AsOOH + 2HJ + HCl.$$

Man löst die genau gewogene Probe (0,2 bis 0,4 g) in 10 bis 15 $cm^3$ Chloroform oder Benzol auf, fügt ungefähr 20 $cm^3$ gesättigte Natriumbicarbonatlösung hinzu und titriert mit n/10 Jodlösung, indem man nach jedem Hinzugeben von Jod energisch umschüttelt. Das Ende der Reaktion erkennt man am Auftreten einer violetten Färbung im Lösungsmittel. Die Anzahl $cm^3$ der angewandten n/10 Jodlösung gibt mit 0,0132 multipliziert die Menge Diphenylarsinchlorid in Gramm an, die in der Probe vorhanden ist.

Zum Nachweis von Diphenylarsinchlorid in Luft empfiehlt Sieverts[1]) folgende Methode:

Man nimmt eine Probe des zu untersuchenden Gasgemisches in einen Glaskolben von 10 bis 15 Liter Inhalt, spült den Inhalt des Kolbens dreimal mit 30 $cm^3$ Benzol aus, dampft die benzolische Lösung auf dem Wasserbad auf 10 bis 20 $cm^3$ ein und titriert dann mit n/1000 Jodlösung, wie oben beschrieben.

Die Anzahl der angewandten $cm^3$ Jodlösung ergibt mit 0,132 multipliziert die Menge Diphenylarsinchlorid in mg, die in der entnommenen Luftprobe enthalten ist.

**Bestimmung des Diphenylarsincyanids in der Luft.** Die Bestimmung des Diphenylarsincyanids kann wie im Falle des Diphenylarsinchlorids durch Titration mit Jod (Sieverts) ausgeführt werden:

$$(C_6H_5)_2AsCN + 2H_2O + J_2 = (C_6H_5)_2AsOOH + 2HJ + HCN.$$

Man nimmt eine Probe der zu analysierenden Luft in einen Glaskolben wie im Falle des Diphenylarsinchlorids, und spült den Inhalt des Kolbens statt mit Benzol mit Alkohol aus, da in jenem Lösungsmittel Diphenylarsincyanid nicht mit Jod reagiert. Die erhaltene alkoholische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und dies mit etwa 5 $cm^3$ Benzol überschichtet. In dieser wässerig-alkoholischen Lösung reagiert Diphenylarsincyanid quantitativ mit dem Jod, während der Überschuß an Jod in das Benzol geht.

Die Anzahl der angewandten $cm^3$ n/1000 Jodlösung ergibt mit 0,127 multipliziert die Menge Diphenylarsincyanid in mg, die in dem entnommenen Luftvolumen enthalten sind. Es ist ratsam, immer eine Blindprobe auszuführen.

---

[1]) A. Sieverts, Z. angew. Ch. **35**, 17, 1922.

**Bestimmung des Arsentrichlorids im Phenylarsindichlorid.** Will man die Menge Arsentrichlorid bestimmen, die in einer Probe Phenylarsindichlorid enthalten ist, so rät Fleury zu folgender Methode:

Man nimmt eine bestimmte Menge der Probe (welche ausreicht, ungefähr 30 $cm^3$ n/10 Jodlösung zu verbrauchen), löst sie in 15 bis 20 $cm^3$ 95%igen Alkohols und titriert direkt mit Jod ohne Zusatz von Natriumbicarbonat. Man fügt dann einen Überschuß gesättigter Natriumbicarbonatlösung hinzu. Wenn nach diesem Zusatz die zu prüfende Lösung immer noch Jod verbraucht, so zeigt dies die Anwesenheit von Arsentrichlorid an. Aus der Anzahl der $cm^3$ unter diesen Bedingungen verbrauchter Jodlösung kann man auf die Menge Arsentrichlorid schließen, welche in der dem Phenylarsindichlorid entnommenen Probe vorhanden ist.

Nach Delepine[1]) kann diese Methode auch zur Bestimmung des Arsentrichlorids in den Arsinen der Fettreihe benutzt werden.

---

[1]) Delepine, Rapport all'Insp. d. Etudes et Exper. chim. **26**, 10, 918.

# Tabellen

Tabelle 1. Umrechnungstabelle für Gase. Teile pro Million in Mi...

| Molekulargewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M. mg/Liter | Molekulargewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M. mg/Liter | Molekulargewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M mg/Liter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 24 450 | 0,000 040 9 | 51 | 479 | 0,002 086 | 101 | 242,1 | 0,004 13 |
| 2 | 12 230 | 0,000 081 8 | 52 | 470 | 0,002 127 | 102 | 239,7 | 0,004 17 |
| 3 | 8 150 | 0,000 122 7 | 53 | 461 | 0,002 168 | 103 | 237,4 | 0,004 21 |
| 4 | 6 113 | 0,000 163 6 | 54 | 453 | 0,002 209 | 104 | 235,1 | 0,004 25 |
| 5 | 4 890 | 0,000 204 5 | 55 | 445 | 0,002 250 | 105 | 232,9 | 0,004 29 |
| 6 | 4 075 | 0,000 245 4 | 56 | 437 | 0,002 290 | 106 | 230,7 | 0,004 34 |
| 7 | 3 493 | 0,000 286 3 | 57 | 429 | 0,002 331 | 107 | 228,5 | 0,004 38 |
| 8 | 3 056 | 0,000 327 | 58 | 422 | 0,002 372 | 108 | 226,4 | 0,004 42 |
| 9 | 2 717 | 0,000 368 | 59 | 414 | 0,002 413 | 109 | 224,3 | 0,004 46 |
| 10 | 2 445 | 0,000 409 | 60 | 408 | 0,002 554 | 110 | 222,3 | 0,004 50 |
| 11 | 2 223 | 0,000 450 | 61 | 401 | 0,002 495 | 111 | 220,3 | 0,004 54 |
| 12 | 2 038 | 0,000 491 | 62 | 394 | 0,002 54 | 112 | 218,3 | 0,004 58 |
| 13 | 1 881 | 0,000 532 | 63 | 388 | 0,002 58 | 113 | 216,4 | 0,004 62 |
| 14 | 1 746 | 0,000 573 | 64 | 382 | 0,002 62 | 114 | 214,5 | 0,004 66 |
| 15 | 1 630 | 0,000 614 | 65 | 376 | 0,002 66 | 115 | 212,6 | 0,004 70 |
| 16 | 1 528 | 0,000 654 | 66 | 370 | 0,002 70 | 116 | 210,8 | 0,004 74 |
| 17 | 1 438 | 0,000 695 | 67 | 365 | 0,002 74 | 117 | 209,0 | 0,004 79 |
| 18 | 1 358 | 0,000 736 | 68 | 360 | 0,002 78 | 118 | 207,2 | 0,004 83 |
| 19 | 1 287 | 0,000 777 | 69 | 354 | 0,002 82 | 119 | 205,5 | 0,004 87 |
| 20 | 1 223 | 0,000 818 | 70 | 349 | 0,002 86 | 120 | 203,8 | 0,004 91 |
| 21 | 1 164 | 0,000 859 | 71 | 344 | 0,002 90 | 121 | 202,1 | 0,004 95 |
| 22 | 1 111 | 0,000 900 | 72 | 340 | 0,002 94 | 122 | 200,4 | 0,004 99 |
| 23 | 1 063 | 0,000 941 | 73 | 335 | 0,002 99 | 123 | 198,8 | 0,005 03 |
| 24 | 1 019 | 0,000 982 | 74 | 330 | 0,003 03 | 124 | 197,2 | 0,005 07 |
| 25 | 978 | 0,001 022 | 75 | 326 | 0,003 07 | 125 | 195,6 | 0,005 11 |
| 26 | 940 | 0,001 063 | 76 | 322 | 0,003 11 | 126 | 194,0 | 0,005 15 |
| 27 | 906 | 0,001 104 | 77 | 318 | 0,003 15 | 127 | 192,5 | 0,005 19 |
| 28 | 873 | 0,001 145 | 78 | 313 | 0,003 19 | 128 | 191,1 | 0,005 24 |
| 29 | 843 | 0,001 186 | 79 | 309 | 0,003 23 | 129 | 189,5 | 0,005 28 |
| 30 | 815 | 0,001 227 | 80 | 306 | 0,003 27 | 130 | 188,1 | 0,005 32 |
| 31 | 789 | 0,001 286 | 81 | 302 | 0,003 31 | 131 | 186,6 | 0,005 36 |
| 32 | 764 | 0,001 309 | 82 | 298 | 0,003 35 | 132 | 185,2 | 0,005 40 |
| 33 | 741 | 0,001 350 | 83 | 295 | 0,003 39 | 133 | 183,8 | 0,005 44 |
| 34 | 719 | 0,001 391 | 84 | 291 | 0,003 44 | 134 | 182,5 | 0,005 48 |
| 35 | 699 | 0,001 432 | 85 | 288 | 0,003 48 | 135 | 181,1 | 0,005 52 |
| 36 | 679 | 0,001 472 | 86 | 284 | 0,003 52 | 136 | 179,8 | 0,005 56 |
| 37 | 661 | 0,001 513 | 87 | 281 | 0,003 56 | 137 | 178,5 | 0,005 60 |
| 38 | 643 | 0,001 554 | 88 | 278 | 0,003 60 | 138 | 177,2 | 0,005 64 |
| 39 | 627 | 0,001 595 | 89 | 275 | 0,003 64 | 139 | 175,9 | 0,005 69 |
| 40 | 611 | 0,001 636 | 90 | 272 | 0,003 68 | 140 | 174,6 | 0,005 73 |
| 41 | 596 | 0,001 677 | 91 | 269 | 0,003 72 | 141 | 173,4 | 0,005 77 |
| 42 | 582 | 0,001 718 | 92 | 266 | 0,003 76 | 142 | 172,2 | 0,005 81 |
| 43 | 569 | 0,001 759 | 93 | 263 | 0,003 80 | 143 | 171,0 | 0,005 85 |
| 44 | 556 | 0,001 800 | 94 | 260 | 0,003 84 | 144 | 169,8 | 0,005 89 |
| 45 | 543 | 0,001 840 | 95 | 257 | 0,003 89 | 145 | 168,6 | 0,005 93 |
| 46 | 532 | 0,001 881 | 96 | 255 | 0,003 93 | 146 | 167,5 | 0,005 97 |
| 47 | 520 | 0,001 922 | 97 | 252 | 0,003 97 | 147 | 166,3 | 0,006 01 |
| 48 | 509 | 0,001 963 | 98 | 249,5 | 0,004 01 | 148 | 165,2 | 0,006 05 |
| 49 | 499 | 0,002 004 | 99 | 247,0 | 0,004 05 | 149 | 164,1 | 0,006 09 |
| 50 | 489 | 0,002 045 | 100 | 244,5 | 0,004 09 | 150 | 163,0 | 0,006 13 |

gramm pro Liter und umgekehrt (25° C und 760 mm Quecksilber).

| Molekular-gewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M. mg/Liter | Molekular-gewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M. mg/Liter | Molekular-gewicht | 1 mg/Liter T. p. M. | 1 T. p. M. mg/Liter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 151 | 161,9 | 0,006 18 | 201 | 121,6 | 0,008 22 | 251 | 97,4 | 0,010 27 |
| 152 | 160,9 | 0,006 22 | 202 | 121,0 | 0,008 26 | 252 | 97,0 | 0,010 31 |
| 153 | 159,8 | 0,006 26 | 203 | 120,4 | 0,008 30 | 253 | 96,6 | 0,010 35 |
| 154 | 158,8 | 0,006 30 | 204 | 119,9 | 0,008 34 | 254 | 96,3 | 0,010 39 |
| 155 | 157,7 | 0,006 34 | 205 | 119,3 | 0,008 38 | 255 | 95,9 | 0,010 43 |
| 156 | 156,7 | 0,006 38 | 206 | 118,7 | 0,008 43 | 256 | 95,5 | 0,010 47 |
| 157 | 155,7 | 0,006 42 | 207 | 118,1 | 0,008 47 | 257 | 95,1 | 0,010 51 |
| 158 | 154,7 | 0,006 46 | 208 | 117,5 | 0,008 51 | 258 | 94,8 | 0,010 55 |
| 159 | 153,7 | 0,006 50 | 209 | 117,0 | 0,008 55 | 259 | 94,4 | 0,010 59 |
| 160 | 152,8 | 0,006 54 | 210 | 116,4 | 0,008 59 | 260 | 94,0 | 0,010 63 |
| 161 | 151,9 | 0,006 58 | 211 | 115,9 | 0,008 63 | 261 | 93,7 | 0,010 67 |
| 162 | 150,9 | 0,006 63 | 212 | 115,3 | 0,008 67 | 262 | 93,3 | 0,010 72 |
| 163 | 150,0 | 0,006 67 | 213 | 114,8 | 0,008 71 | 263 | 93,0 | 0,010 76 |
| 164 | 149,1 | 0,006 71 | 214 | 114,3 | 0,008 75 | 264 | 92,6 | 0,010 80 |
| 165 | 148,2 | 0,006 75 | 215 | 113,7 | 0,008 79 | 265 | 92,3 | 0,010 84 |
| 166 | 147,3 | 0,006 79 | 216 | 113,2 | 0,008 83 | 266 | 91,9 | 0,010 88 |
| 167 | 146,4 | 0,006 83 | 217 | 112,7 | 0,008 88 | 267 | 91,6 | 0,010 92 |
| 168 | 145,5 | 0,006 87 | 218 | 112,2 | 0,008 92 | 268 | 91,2 | 0,010 96 |
| 169 | 144,7 | 0,006 91 | 219 | 111,6 | 0,008 96 | 269 | 90,9 | 0,011 00 |
| 170 | 143,8 | 0,006 95 | 220 | 111,1 | 0,009 00 | 270 | 90,6 | 0,011 04 |
| 171 | 143,0 | 0,006 99 | 221 | 110,6 | 0,009 04 | 271 | 90,2 | 0,011 08 |
| 172 | 142,2 | 0,007 03 | 222 | 110,1 | 0,009 08 | 272 | 89,9 | 0,011 12 |
| 173 | 141,3 | 0,007 08 | 223 | 109,6 | 0,009 12 | 273 | 89,6 | 0,011 17 |
| 174 | 140,5 | 0,007 12 | 224 | 109,2 | 0,009 16 | 274 | 89,2 | 0,011 21 |
| 175 | 139,7 | 0,007 16 | 225 | 108,7 | 0,009 20 | 275 | 88,9 | 0,011 25 |
| 176 | 138,9 | 0,007 20 | 226 | 108,2 | 0,009 24 | 276 | 88,6 | 0,011 29 |
| 177 | 138,1 | 0,007 24 | 227 | 107,7 | 0,009 28 | 277 | 88,3 | 0,011 33 |
| 178 | 137,4 | 0,007 28 | 228 | 107,2 | 0,009 33 | 278 | 87,9 | 0,011 37 |
| 179 | 136,6 | 0,007 32 | 229 | 106,8 | 0,009 37 | 279 | 87,6 | 0,011 41 |
| 180 | 135,8 | 0,007 36 | 230 | 106,3 | 0,009 41 | 280 | 87,3 | 0,011 45 |
| 181 | 135,1 | 0,007 40 | 231 | 105,8 | 0,009 46 | 281 | 87,0 | 0,011 49 |
| 182 | 134,3 | 0,007 44 | 232 | 105,4 | 0,009 49 | 282 | 86,7 | 0,011 53 |
| 183 | 133,6 | 0,007 48 | 233 | 104,9 | 0,009 53 | 283 | 86,4 | 0,011 57 |
| 184 | 132,9 | 0,007 53 | 234 | 104,5 | 0,009 57 | 284 | 86,1 | 0,011 62 |
| 185 | 132,2 | 0,007 57 | 235 | 104,0 | 0,009 61 | 285 | 85,8 | 0,011 66 |
| 186 | 131,5 | 0,007 61 | 236 | 103,6 | 0,009 65 | 286 | 85,5 | 0,011 70 |
| 187 | 130,7 | 0,007 65 | 237 | 103,2 | 0,009 69 | 287 | 85,2 | 0,011 74 |
| 188 | 130,1 | 0,007 69 | 238 | 102,7 | 0,009 73 | 288 | 84,9 | 0,011 78 |
| 189 | 129,4 | 0,007 73 | 239 | 102,3 | 0,009 78 | 289 | 84,6 | 0,011 82 |
| 190 | 128,7 | 0,007 77 | 240 | 101,9 | 0,009 82 | 290 | 84,3 | 0,011 86 |
| 191 | 128,0 | 0,007 81 | 241 | 101,5 | 0,009 86 | 291 | 84,0 | 0,011 90 |
| 192 | 127,3 | 0,007 85 | 242 | 101,0 | 0,009 90 | 292 | 83,7 | 0,011 94 |
| 193 | 126,7 | 0,007 89 | 243 | 100,6 | 0,009 94 | 293 | 83,4 | 0,011 98 |
| 194 | 126,0 | 0,007 93 | 244 | 100,2 | 0,009 98 | 294 | 83,2 | 0,012 02 |
| 195 | 125,4 | 0,007 98 | 245 | 99,8 | 0,010 02 | 295 | 82,9 | 0,012 07 |
| 196 | 124,7 | 0,008 02 | 246 | 99,4 | 0,010 06 | 296 | 82,6 | 0,012 11 |
| 197 | 124,1 | 0,008 06 | 247 | 99,4 | 0,010 10 | 297 | 82,3 | 0,012 15 |
| 198 | 123,5 | 0,008 10 | 248 | 98,6 | 0,010 14 | 298 | 82,0 | 0,012 19 |
| 199 | 122,9 | 0,008 14 | 249 | 98,2 | 0,010 18 | 299 | 81,8 | 0,012 23 |
| 200 | 122,3 | 0,008 18 | 250 | 97,8 | 0,010 22 | 300 | 81,5 | 0,012 27 |

Tabelle 2. Auswahl der wichtigsten Kampfstoffe, die im

| 1<br>Erster Einsatz | 2<br>Name | 3<br>Formel | 4<br>Militärische Bezeichnung | 5<br>Molekulargewicht | 6<br>Schmelzpunkt<br>°C |
|---|---|---|---|---|---|
| 1914 | Bromessigsäureäthylester | $CH_2Br{-}COOC_2H_5$ | — | 167 | — |
| März 1915 | Chloroaceton | $CH_3{-}CO{-}CH_2Cl$ | Tonite (fr.) | 92,5 | — |
| „ 1915 | Benzylbromid | $C_6H_5{-}CH_2{-}Br$ | Cyclite (fr.) | 171 | − 4 |
| „ 1915 | Benzyljodid | $C_6H_5{-}CH_2I$ | Fraisinite (fr.) | 218 | 24 |
| April 1915 | Chlor | $Cl_2$ | Berthollite (fr.) | 71 | − 102 |
| „ 1915 | Brom | $Br_2$ | — | 159,8 | − 7 |
| „ 1915 | Chlorsulfonsäureäthylester | $Cl{-}SO_2{-}OC_2H_5$ | Sulvinite (fr.) | 144,5 | — |
| Juni 1915 | Chlorsulfonsäuremethylester | $Cl{-}SO_2{-}OCH_3$ | Villantite (fr.)<br>C-Stoff (d.) | 130,5 | − 60 |
| „ 1915 | Chlorameisensäuremonochlormethylester | $Cl{-}COO{-}CH_2Cl$ | — | 129 | — |
| Juli 1915 | Bromaceton | $CH_3{-}CO{-}CH_2Br$ | Blotite (fr.) | 136,5 | − 54 |
| „ 1915 | Brommethyläthylketon | $C_2H_5{-}CO{-}CH_2Br$ | Bn-Stoff (d.) | 151 | — |
| Aug. 1915 | Dimethylsulfat | $SO_2(OCH_3)_2$ | D-Stoff (d.) | 126 | − 27 |
| Sept. 1915 | Perchlormethylmercaptan | $CCl_3{-}S{-}Cl$ | Clairsite (fr.) | 186 | — |
| Dez. 1915 | Phosgen | $COCl_2$ | Collongite (fr.) | 99 | − 118 |
| 1915 | Jodessigsäureäthylester | $CH_2I{-}COOC_2H_5$ | — | 214 | — |
| Jan. 1916 | Acroleïn | $CH_2{=}CH{-}CHO$ | Papite (fr.) | 56 | − 88 |
| Mai 1916 | Perchlorameisensäuremethylester | $Cl{-}COOCCl_3$ | Superpalite (fr.)<br>Perstoff (d.) | 198 | − 57 |
| Juli 1916 | Cyanwasserstoffsäure | $HCN$ | — | 27 | − 15 |
| 1916 | Chlorpikrin | $CCl_3{-}NO_2$ | Aquinite (fr.)<br>Klop (d.) | 164,5 | − 69 |
| 1916 | Chlorcyan | $Cl{-}CN$ | Mauguinite (fr.) | 61,4 | − 6 |
| 1917 | Bromcyan | $Br{-}CN$ | — | 106 | 52 |
| Mai 1917 | Phenylcarbylaminchlorid | $C_6H_5{-}N{-}CCl_2$ | K-Stoff (d.) | 175 | 19,5 |
| Juli 1917 | Dichlordiäthylsulfid | $S(CH_2{-}CH_2Cl)$ | Yprit (fr.)<br>Lost (d.) | 159 | 14,4 |
| „ 1917 | Diphenylarsinchlorid | $(C_6H_5)_2AsCl$ | Clark I (d.) | 264,5 | 38,9 |
| Sept. 1917 | Phenylarsindichlorid | $C_6H_5AsCl_2$ | — | 223 | — |
| 1918 | Dichlormethyläther | $O(CH_2Cl)_2$ | Cici (fr.) | 114,7 | — |
| 1918 | Dibrommethyläther | $O(CH_2Br)_2$ | Bibi (fr.) | 204 | − 34 |
| März 1918 | Äthylarsindichlorid | $C_2H_5AsCl_2$ | Dick (d.) | 175 | — |
| „ 1918 | Thiophosgen | $CSCl_2$ | Lacrimite (fr.) | 115 | — |
| Mai 1918 | Diphenylarsincyanid | $(C_6H_5)_2AsCN$ | Clark II (d.) | 255 | 31 |
| 1918 | Methylarsindichlorid | $CH_3AsCl_2$ | — | 161 | — |

Spalte 1. Die von Hanslian angegebene Zeit, zu der sie verwendet wurden. (Der chemische Krieg.

„ 4. (fr.) = französische Bezeichnung, (d) = deutsche Bezeichnung.

„ 14. Unterste Grenze der Reizwirkung: geringste Kampfstoffkonzentration im mg/m³, die fähig

„ 15. Unerträglichkeitsgrenze, auch Erträglichkeitsgrenze: die Kampfstoffkonzentration in mg/m³ Lustig, Lindemann, Aksenow).

„ 16. Tödlichkeitsprodukt: Produkt aus der kleinsten Substanzmenge c (in mg/m³) und der kürzesten (Flury, Vedder, Meyer).

„ 17. Gefährlichkeitszahl: Quotient aus dem Tödlichkeitsprodukt und der Unerträglichkeitsgrenze

Kriege 1914—1918 angewandt wurden, nach dem Einsatz geordnet.

| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Siedepunkt °C | Spez. Gew. | Gas- und Dampfdichte (Luft = 1) | Dampfdruck bei 20° mm Hg | Flüchtigkeit bei 20° mg/m³ | Ausdehnungskoeffizient bei 20° | Wichtigste biologische Wirkung | Unterste Grenze der Reizwirkung mg/m³ | Unerträglichkeitsgrenze mg/m³ | Tödlichkeitsprodukt | Gefährlichkeitszahl |
| 168 | 1,53 | 5,8 | — | — | — | tränenreizend | 10 | 40 | 3000 | 75 |
| 119 | 1,16 | 3,2 | — | 61 000 | — | „ | 18 | 100 | 3000 | 30 |
| 199 | 1,43 | 5,8 | — | 2 440 | — | „ | 4 | 60 | 6000 | 100 |
| 226 | 1,77 | 7,5 | — | 1 200 | — | „ | 2 | 30 | 3000 | 100 |
| −33,5 | 1,4 | 2,5 | — | — | 0,0021 | erstickend | 10 | 100 | 7500 | 75 |
| 59 | 3,1 | 5,5 | 172 | — | — | giftig | — | — | — | — |
| 152 | 1,4 | 5 | — | 18 000 | — | „ , tränenreizend | 2 | 50 | 3000 | 60 |
| 133 | 1,49 | 4,5 | — | 60 000 | — | „ „ | 2 | 40 | 2000 | 50 |
| 106,5 | 1,46 | 4,5 | 5,6 | — | — | erstickend, „ | 2 | 50 | — | — |
| 136 | 1,63 | 4,7 | — | 75 000 | — | giftig, „ | 1 | 10 | 4000 | 40 |
| 145 | 1,43 | 5,2 | — | — | — | tränenreizend | 1,6 | 11 | 6000 | — |
| 188 | 1,33 | 4,3 | — | 3 300 | — | giftig, blasenziehend | — | 50 | 1500 | — |
| 148 | 1,7 | 6,4 | — | 18 000 | — | „ tränenreizend | 10 | 70 | 3000 | 42 |
| 8,2 | 1,4 | 3,5 | 1173 | — | 0,00122 | erstickend | 5 | 20 | 450 | 22 |
| 179 | 1,8 | 7,4 | 0,54 | 3 100 | — | „ | 1,4 | 15 | 1500 | 100 |
| 52 | 0,8 | 1,9 | — | 407 000 | — | giftig | 7 | 50 | 2000 | 40 |
| 127 | 1,7 | 6,9 | 10,3 | 53 200 | 0,00093 | „ | 5 | 40 | 500 | 8 |
| 26,5 | 0,7 | 0,9 | 603 | — | 0,0018 | „ | 1,1 | — | 1000–4000 | — |
| 112 | 1,6 | 5,7 | 16,9 | 184 000 | 0,0011 | „ tränenreizend | 2 | 50 | 2000 | 40 |
| 12,5 | 1,2 | 2,1 | 1001 | 2 600 000 | 0,0015 | „ „ | — | 50 | — | — |
| 61 | 1,9 | 3,7 | 89 | 200 000 | — | „ „ | 5 | 85 | 2000 | — |
| 208 | 1,3 | 6,0 | — | 2 100 | 0,00089 | reizend | 3 | 25 | 3000 | 120 |
| 217,5 | 1,3 | 5,4 | 0,115 | 625 | 0,00088 | giftig, blasenziehend | — | — | 1500 | — |
| 333 | 1,3 | — | 0,0005 | 0,35 | 0,0007 | „ reizend | 0,1 | 1 | 4000 | 4000 |
| 257 | 1,6 | 7,7 | — | 404 | — | „ „ | — | 16 | — | — |
| 105 | 1,3 | 4 | — | 180 000 | — | tränenreizend | 14 | 40 | 500 | 12 |
| 154 | 2,2 | 7 | — | 21 100 | 0,0009 | „ | 20 | 50 | 400 | 8 |
| 156 | 1,7 | 6 | — | 22 000 | 0,0011 | giftig, blasenziehend | 1 | 10 | 3000 | 300 |
| 73,5 | 1,5 | 4 | — | — | — | „ | — | — | — | — |
| 377 | 1,4 | — | 0,0002 | 0,16 | — | „ reizend | 0,1 | 0,25 | 4000 | 16000 |
| 132 | 1,8 | 5,5 | — | 74 440 | 0,00102 | „ blasenziehend | 2 | 25 | 3000 | 120 |

Berlin 1927.)

ist, die Reizwirkung hervorzurufen (Fries, Vedder, Müller).
die ein normaler Mensch höchstens eine Minute lang ertragen kann (Flury, Vedder, Mayer,

Einatmungszeit $t$ (ausgedrückt in Minuten), nach der am Versuchstier eine tötliche Schädigung auftritt

(Müller).

Tabelle 3. Auswahl der Kampfstoffe, die am Ende des Krieges dargestellt und untersucht, jedoch nach dem Kriege nicht mehr verwendet wurden.

| Name | Formel | Molekulargewicht | Schmelzpunkt °C | Siedepunkt °C | Spez. Gew. | Dampfdruck bei 20° mm Hg | Wichtigste biologische Wirkung | Unterste Grenze der Reizwirkung mg/m³ | Unerträglichkeitsgrenze mg/m³ | Tödlichkeitsprodukt | Gefährlichkeitszahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| o-Nitrobenzylbromid | $C_6H_4(NO_2)CH_2-Br$ | 216 | 46–47 | — | — | — | tränenreizend | — | — | — | — |
| Brombenzylcyanid | $C_6H_5-CHBr-CN$ | 196 | 29 | 242 | 1,5 | 0,012 | „ | 0,3 | 30 | 7500 | 250 |
| Chloracetophenon | $C_6H_5-CO-CH_2-Cl$ | 154,5 | 56–58 | 245–47 | 1,3 | 0,013 | „ | 0,3 | 4,5 | 4000 | 1000 |
| Bromacetophenon | $C_6H_5-CO-CH_2-Br$ | 199 | 50 | 260 | — | — | „ | — | — | — | — |
| Brompikrin | $CBr_3NO_2$ | 298 | 10,2 | 127/118 mm | 2,8 | — | giftig, tränenreizend | 30 | — | — | — |
| Tetrachlordinitroäthan | $NO_2-Cl_2-C-C-Cl_2-NO_2$ | 257,8 | 142–143 | — | — | — | giftig, tränenreizend | — | — | — | — |
| Dibromdiäthylsulfid | $S(CH_2-CH_2Br)_2$ | 247,8 | 31–34 | 240 | 2,05 | — | blasenziehend | — | — | — | — |
| Dijoddiäthylsulfid | $S(CH_2-CH_2I)_2$ | 341,8 | 62 | — | — | — | „ | — | — | — | — |
| Chlorvinylarsindichlorid | $Cl-CH{=}CH-As.Cl_2$ | 207,3 | − 18,2 | 190 | 1,9 | 0,394 | „ | — | — | 1500 | — |
| Dichlordivinylarsinchlorid | $(Cl-CH{=}CH)_2AsCl$ | 233,3 | — | 230 | 1,7 | — | „ | — | — | — | — |
| Trichlortrivinylarsin | $(Cl-CH{=}CH)_3As$ | 259,4 | 21 | 260 | 1,5 | — | — | — | — | — | — |
| Bromvinylarsindibromid | $Br-CH{=}CH-As-Br_2$ | 340,6 | — | 140–143/16 mm | — | — | reizend | — | — | — | — |
| Chlorstyrolarsindichlorid | $C_6H_5Cl-C{=}CH-As.Cl_2$ | 283,3 | — | 108–110/12 „ | — | — | — | — | — | — | — |
| Diphenylarsinbromid | $(C_6H_5)_2AsBr$ | 309 | 54–56 | — | — | — | reizend | — | — | — | — |
| Phenarsazinchlorid | $NH(C_6H_4)_2As.Cl$ | 277,4 | 193–194 | 410 | 1,6 | $2 \times 10^{-13}$ | hustenreizend | 0,1 | 0,4 | — | — |
| Phenarsazinbromid | $NH(C_6H_4)_2As.Br$ | 321,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Phenarsazincyanid | $NH(C_6H_4)_2As.CN$ | 272,9 | 227 | — | — | — | — | — | — | — | — |

# Autorenverzeichnis

# Sachverzeichnis